



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MONICA DOS SANTOS FERREIRA

**ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE
LUMINESCÊNCIA DE SISTEMAS CONTENDO ÍONS EURÓPIO
TRIVALENTES: DA INVESTIGAÇÃO À APLICAÇÃO**

***STUDY OF FACTORS INFLUENCING THE LUMINESCENCE PROCESS OF
SYSTEMS CONTAINING TRIVALENT EUROPIUM IONS: FROM
INVESTIGATION TO APPLICATION***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MONICA DOS SANTOS FERREIRA

ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE
LUMINESCÊNCIA DE SISTEMAS CONTENDO ÍONS EURÓPIO
TRIVALENTES: DA INVESTIGAÇÃO À APLICAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

Coorientador: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

STUDY OF FACTORS INFLUENCING THE LUMINESCENCE PROCESS OF
SYSTEMS CONTAINING TRIVALENT EUROPIUM IONS: FROM
INVESTIGATION TO APPLICATION

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry,
Federal University of Sergipe, to
obtain a Master's degree in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

F383c Ferreira, Monica dos Santos
Estudo dos fatores que influenciam o processo de luminescência de sistemas contendo íons európio trivalentes: da investigação à aplicação / Monica dos Santos Ferreira ; orientador Ricardo Oliveira Freire - São Cristóvão, 2019.
127 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Modelos químicos. 3. Luminescência. 4. Európio. I. Freire, Ricardo Oliveira orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Monica dos Santos Ferreira apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 26/07/2019.

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Iara de Fátima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Severino Alves Júnior
Departamento de Química Fundamental- UFPE

RESUMO

A química dos lantanídeos (Ln) segue despertando grande interesse em meio ao avanço tecnológico, dada a sua vasta área de aplicações. Dentre os Ln, o íon európio trivalente (Eu^{3+}) é o mais estudado. Nesse contexto, estudos teóricos têm se tornado cada vez mais comuns para analisar propriedades espectroscópicas essenciais voltadas à obtenção de compostos com potenciais aplicações. O objetivo geral dessa dissertação é explorar fenômenos envolvidos no processo de luminescência de sistemas contendo európio trivalente, utilizando ferramentas teóricas. Por meio de correlações foi possível analisar: i) energia tripleto \times rendimento quântico (q), ii) $R_L(\text{tripleto}) \times q$, iii) $A_{\text{rad}} \times q$, e por fim, iv) $A_{\text{nrad}} \times q$. Verificou-se que quando a energia do estado tripleto assume valores em torno de 20.000 cm^{-1} temos bons resultados para o rendimento quântico, já para valores menores que 17.000 cm^{-1} q tende a zero; altas distâncias R_L reduzem o q ; A_{rad} e A_{nrad} interferem de maneira opostas no eficiência quântica, associando altas taxas de emissão radiativa e baixas taxas de emissão não radiativas apontam um aumento no rendimento quântico. Também foi desenvolvida uma estratégia de *design* de sistemas eficientes por meio de modelos semiempíricos desenvolvidos para a determinação dos parâmetros de intensidade e da taxa de emissão não radiativa, com base no sistema matriz $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$. Tais modelos possibilitaram o processo de *design* teórico de ligantes que potencializaram o efeito antena através da modificação nas extremidades do ligante trifluoroacetato de benzoíla (btfa). O grupo fenil foi modificado com o grupo NHCH_3 na posição orto e na outra ponta do ligante adicionou-se o grupo CF_2CF_3 . Foi possível projetar um sistema com rendimento quântico teórico de 67%, quando para o sistema matriz o valor de q foi de 44%. Em outro estudo, as propriedades espectroscópicas de quatro novas classes importantes de complexos homobimetálicos de Eu^{3+} altamente luminescentes, contendo o anti-inflamatório não esteroide (AINE) naproxeno, foram investigados experimental e teoricamente. Devido à solubilidade e aos altos valores de eficiência quântica, tais complexos são potenciais candidatos para a construção de biossensores. Tais estudos apresentados permitiram um melhor entendimento do comportamento das propriedades luminescentes diante dos sistemas estudados, bem como a importância da relação das

mesmas com a composição estrutural. Diante das propostas adotadas, o programa LUMPAC mostrou-se ser uma poderosa ferramenta, viabilizando o estudo das propriedades luminescentes de sistemas contendo o íon európio trivalente em diferentes vertentes. Esse recurso não só viabilizou a proposição de um protocolo de *design* teórico para esse tipo de sistemas como também gerou modelos que contribuíram para o desenvolvimento de estudos teórico-experimentais de melhor qualidade.

Palavras-chave: *LUMPAC*, modelos semiempíricos, luminescência, európio, sistemas luminescentes.

ABSTRACT

Chemistry of the lanthanides (Ln) continues to arouse great interest in the midst of the technological advance, given its vast area of applications. Among the Ln, the trivalent europium ion (Eu^{3+}) is the most studied. In this context, theoretical studies have become increasingly common to analyze essential spectroscopic properties aimed at obtaining compounds with potential applications. The general objective of this dissertation is to explore phenomena involved in the process of luminescence of systems containing trivalent europium using theoretical tools. By means of correlations it was possible to analyze: i) triplet energy \times quantum yield (q), ii) R_L (triplet) $\times q$, iii) $A_{\text{rad}} \times q$, and finally, $A_{\text{nrad}} \times q$. It was verified that when the energy of the triplet state takes values around $20,000 \text{ cm}^{-1}$ we have good results for the quantum yield, while for values smaller than $17,000 \text{ cm}^{-1}$ q tends to zero; high R_L distances reduce q ; A_{rad} and A_{nrad} interfere in opposite ways in the quantum efficiency, associating high rates of radiative emission and low non-radiative emission rates point an increase in the quantum yield. A strategy of design of highly efficient systems was also developed, using semi-empirical models developed for the determination of intensity parameters and non-radiative emission rate. An efficient systems design strategy was also developed through semiempirical models developed for the determination of intensity parameters and non-radiative emission rate, based on the matrix system $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$. Such models enabled the theoretical design process of ligands that enhanced the antenna effect by modifying the ends of the benzoyl trifluoroacetate (btfa) ligand. The phenyl group was modified with the NHCH_3 group in the ortho position and at the other end of the binder the CF_2CF_3 group was added. It was possible to design a system with theoretical quantum yield of 67%, when for the matrix system the value of q was 44%. In another study, the spectroscopic properties of four major new classes of highly luminescent Eu^{3+} homobimetallic complexes containing the naproxen non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) were investigated experimentally and theoretically. Due to their solubility and high quantum efficiency values, such complexes are potential candidates for the construction of biosensors. These studies allowed a better understanding of the behavior of luminescent properties in the studied systems, as well as the importance of their

relationship with the structural composition. Given the proposals adopted, the LUMPAC program proved to be a powerful tool, enabling the study of luminescent properties of systems containing the trivalent europium ion in different strands. This feature not only enabled the proposition of a theoretical design protocol for this type of systems, but also generated models that contributed to the development of better theoretical-experimental studies.

Keywords: LUMPAC, semiempirical models, luminescence, europium, luminescent systems.

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO, OBJETIVOS E ESTADO DA ARTE.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	4
1.2	ESTADO DA ARTE	4
2	OS LANTANÍDEOS.....	14
2.1	PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS LANTANÍDEOS.....	14
2.2	LUMINESCÊNCIA	15
2.2.1	<i>Regras de seleção.....</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Termos espectroscópicos.....</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>O efeito antena.....</i>	<i>18</i>
2.3	SISTEMAS CONTENDO ÍON Eu^{3+}	19
2.3.1	<i>Transições eletrônicas no íon Eu^{3+}</i>	<i>20</i>
3	CÁLCULOS TEÓRICOS	24
3.1	CÁLCULO DOS ESTADOS EXCITADOS	24
3.2	CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE INTENSIDADE.....	24
3.4	CÁLCULO DAS TAXAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	28
3.5	CÁLCULO DA TAXA DE EMISSÃO RADIATIVA E NÃO RADIATIVA.....	30
3.6	CÁLCULO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA	30
3.7	CÁLCULO DO RENDIMENTO QUÂNTICO DE EMISSÃO.....	30
4	ESTUDO TEÓRICO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE SISTEMAS CONTENDO ÍONS EURÓPIO TRIVALENTES	34
4.1	OBJETIVOS.....	34
4.2	METODOLOGIA	35
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.3.1	<i>Energia do Estado Tripleto x Rendimento Quântico de Emissão.....</i>	<i>38</i>
4.3.2	<i>R_L do Estado Tripleto x Rendimento Quântico de Emissão.....</i>	<i>39</i>
4.3.3	<i>Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad}) x Rendimento Quântico de Emissão.....</i>	<i>40</i>
4.3.4	<i>Taxa de Emissão Não Radiativa (A_{nrad}) x Rendimento Quântico de Emissão.....</i>	<i>42</i>
4.4	CONCLUSÕES.....	43
5	DESENVOLVIMENTO DE MODELOS TEÓRICOS COMO FERRAMENTA NO DESIGN TEÓRICOS DE LIGANTES PARA SISTEMAS LUMINESCENTES.....	47
5.1	OBJETIVOS.....	48

5.2	METODOLOGIA	48
5.2.1	<i>Estudo teórico das propriedades luminescentes do precursor.....</i>	<i>48</i>
5.2.2	<i>Desenvolvimento dos modelos semiempíricos para o cálculo das propriedades espectroscópicas.....</i>	<i>50</i>
5.2.3	<i>Novos sistemas propostos.....</i>	<i>54</i>
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.3.1	<i>Propriedades luminescentes do “precursor”.....</i>	<i>57</i>
5.3.2	<i>Modelo para o cálculo teórico dos parâmetros de intensidade.....</i>	<i>60</i>
5.3.3	<i>Modelo para o cálculo puramente teórico da A_{nrad}.....</i>	<i>62</i>
5.3.4	<i>Design de um sistema com elevada luminescência.....</i>	<i>64</i>
5.4	CONCLUSÕES.....	72
6	ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE QUATRO NOVAS CLASSES DE COMPLEXOS HOMOBIMETÁLICOS DE Eu^{3+} CONTENDO O ANTI-INFLAMATÓRIO NAPROXENO E LIGANTES N,N-DOADORES.	76
6.1	OBJETIVOS.....	78
6.2	METODOLOGIA	79
6.2.1	<i>Geometria do estado fundamental.....</i>	<i>79</i>
6.2.2	<i>Cálculo dos parâmetros de intensidade.....</i>	<i>79</i>
6.2.3	<i>Taxas de transferência e retrotransferência de energia.....</i>	<i>80</i>
6.2.4	<i>Cálculo da taxa de emissão radiativa e não radiativa.....</i>	<i>80</i>
6.2.4	<i>Cálculo do rendimento quântico de emissão.....</i>	<i>80</i>
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
6.3.1	<i>Estruturas moleculares dos complexos de európio trivalente otimizadas com o modelo RM1.....</i>	<i>81</i>
6.3.2	<i>Espectros de excitação e emissão dos complexos homobimetálicos naproxenatos de Eu^{3+}.....</i>	<i>84</i>
6.3.3	<i>Tempo de decaimento da vida e mecanismo de transferência de energia dos complexos homobimetálicos naproxeno Eu^{3+}.....</i>	<i>89</i>
6.4	CONCLUSÕES.....	97
7	PERSPECTIVAS	103
8	APÊNDICES	104

Dedico a realização dessa etapa acadêmica à minha família e meu amor, de quem recebo apoio e carinho incondicionalmente, tudo que faço nessa vida é para que vocês possam sentir orgulho de mim. Vocês me ensinaram que mesmo em tempos difíceis é possível sonhar.

“O conhecimento nos faz responsáveis”

(Che Guevara)

AGRADECIMENTOS

Minha infinita gratidão a Deus, por me conceder a vida e ter guiado meus passos até aqui.

Ao meu orientador Ricardo Oliveira Freire por ter aceitado o desafio que nos foi lançado, por toda paciência, orientação e palavras de incentivo. Faltam-me palavras para agradecer toda ajuda que recebi, me fazendo criar um encanto enorme por esta pesquisa. Quem dera todos os pós-graduandos pudessem ter um orientador como você.

Ao meu coorientador José Diogo de Lisboa Dutra por toda colaboração, ensinamentos e atenção, sempre que precisei. Sua paciência e calma foram fundamentais para que eu me desenvolvesse nessa área. Obrigada por todo o comprometimento e por tornar todo esse processo mais leve.

Aos meus familiares por todo apoio que tive quando precisei me mudar para Sergipe. Em especial, Mãe e Pai (Silvaní e Erivaldo) muito obrigada por tudo, sem vocês nada disso seria possível. Meus irmãos (Wanderson, Alex, Marta e Milena) que sempre estiveram ao meu lado, meus sobrinhos e afilhados (João Pedro, Heloíse, Alexia e Ágatha) que com toda pureza do amor me tornaram mais forte.

Ao meu companheiro de vida Luan Wamberg agradeço pela parceria, paciência e compreensão em toda minha trajetória acadêmica. A força que recebi todos os dias me tornou mais confiante e você faz parte desta conquista.

À minha amiga de sempre Andreza, por tudo que vivemos juntas nesse período de mestrado, sua amizade é preciosa para mim.

A meu amigo e parceiro de pesquisa Gustavo que me ajudou em muitas etapas dessa dissertação, presenteando-me com sua amizade.

A amiga-vizinha Iris Amanda que se tornou muito importante pra mim, obrigada pelos momentos maravilhosos.

Às amigas de longa data que mesmo distantes não pararam de demonstrar afeto e preocupação comigo.

A todos os novos amigos especiais que conheci na UFS, em especial as meninas: Bárbara, Ingrid, Gabriella e Evelyn por todas as conversas e encontros agradáveis.

Aos integrantes do Laboratório Pople, cada um contribui de alguma forma com a realização desta pesquisa, seja pelo acolhimento ou ajudando nos trabalhos.

À CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A) Etapas implementadas no LUMPAC para possibilitar o estudo das propriedades luminescentes de um composto, (B) Interface do programa. Fonte: Dutra (2017) [34].	6
Figura 2: Pesquisador e ano referente a descoberta dos lantanídeos.	14
Figura 3: Principais canais de transferência de energia e fenômenos envolvidos durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes. Ilustração adaptada de [13].	19
Figura 4: Espectro de emissão de um dado complexo de európio. Fonte: DUTRA, 2017 [12].	20
Figura 5: Estruturas dos compostos: (A) $[\text{Eu}_2(1\text{-nafilcarboxilato})_6\text{Phen}_2]$, (B) $[\text{Eu}_2(\text{fenoxiacetato})_6(\text{Phen})]\cdot\text{etanol}$, (C) $[\text{Eu}_2(\text{caproato})_6(\text{Phen})_2]$, (D) $[\text{Eu}_2(3\text{-Npropionato})_6(\text{Phen})_2]$ e (E) $[\text{Eu}_2(\text{Propionato})_6\text{Phen}_2]$.	36
Figura 6: Variação do rendimento quântico de emissão em função da energia tripleto para os compostos A, B, C, D e E.	39
Figura 7: Efeito da distância entre o centro doador e aceitador de energia (R_L tripleto) sobre o rendimento quântico dos compostos A, B, C, D e E.	40
Figura 8: Efeito provocado pela Arad sobre o rendimento quântico de emissão teórico para os compostos A, B, C, D e E.	41
Figura 9: Relação entre a A_{nrad} e o rendimento quântico para os compostos A, B, C, D e E.	43
Figura 10: Estrutura molecular do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$ obtida via cristalografia. Fonte: MARQUES, 2017 [6].	49
Figura 11: Posições R1 e R2 dos grupos substituintes no ligante btfa, sendo O = <i>orto</i> , M = <i>meta</i> e P = <i>para</i> .	57
Figura 12: Poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$. Fonte: MARQUES, 2017 [6].	58
Figura 13: Relação entre o A_{rad} e rendimento quântico para os compostos com os 10 rendimentos maiores.	70
Figura 14: Relação entre a A_{nrad} e o rendimento quântico para os compostos com os 10 maiores valores de rendimento quântico de emissão.	70

Figura 15: Geometria do estado fundamental dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ 1, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ 2, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 3 e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ 4 calculada com o modelo RM1 e desenhada usando o programa OLEX [31]. ...	83
Figura 16: Modos de coordenação dos grupos carboxilatos nos complexos naproxenatos de Eu^{3+}	83
Figura 17: Poliedros de coordenação dos íons Eu^{3+} , como prisma trigonal tricarado distorcido (a) formado apenas por átomos de oxigênio (composto 1) e (b) formado por átomos de oxigênio e nitrogênio (compostos 2, 3 e 4).	84
Figura 18: Espectro de excitação dos complexos de Eu^{3+} . Todos os espectros foram obtidos no estado sólido, a 77 K, e monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$).	85
Figura 19: Espectro de emissão dos complexos de Eu^{3+} . Todos os espectros foram obtidos no estado sólido, a 77 K. Em cada caso, a excitação corresponde aos níveis singleto centrados nos ligantes.	88
Figura 20: Diagrama esquemático para os complexos homobimetálicos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ 1 (a), $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ 2 (b), $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ 3 (c) e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ 4 (d), mostrando os canais mais prováveis para o processo de transferência de energia intramolecular.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Integrais radiais do íon Eu^{3+}	25
Tabela 2: Valores de $\theta(t, \lambda)$ para o íon Eu^{3+}	25
Tabela 3: Valores de $(1 - \sigma_\lambda)$ e $\langle 3 \ C^{(\lambda)} \ 3 \rangle$ para o íon Eu^{3+}	26
Tabela 4: Variação sistemática entre as propriedades	36
Tabela 5: Grupos substituintes usados nas posições R1 e R2 para gerar as novas estruturas	56
Tabela 6: Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga e polarizabilidades do sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$	58
Tabela 7: Energia dos estados excitados singleto e tripleto e correspondente valor de R_L do sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$	59
Tabela 8: Taxas de transferência e retrotransferência de energia para os canais de transferência mais relevantes associados ao sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$..	59
Tabela 9: Valores experimentais e calculados para o composto $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$	60
Tabela 10: Valores dos parâmetros obtidos no processo de parametrização do modelo.	61
Tabela 11: Fator de carga, polarizabilidade, superdeslocalizabilidade eletrofílica, constante de força e a distância lantanídeo-átomo ligante para cada átomo do poliedro de coordenação.	61
Tabela 12: Parâmetros de intensidade obtidos para os 75 sistemas propostos.	62
Tabela 13: Taxa de emissão radiativa e não radiativa, e tempo de vida teórico para cada sistema proposto.	64
Tabela 14: Valores de eficiência quântica e rendimento quântico obtidos para os 75 sistemas propostos	65
Tabela 15: Sistemas que apresentam os dez maiores valores de rendimento quântico de emissão.	66
Tabela 16: Sistemas que apresentam os dez menores valores de rendimento quântico de emissão.	66

Tabela 17: Taxa de transferência e retrotransferência de energia, R_L e energia dos estados singleto e tripleto para os 10 compostos de maior rendimento de emissão e para os 10 de menor rendimento de emissão.	68
Tabela 18: Valores do tempo de vida de decaimento (τ , em ms) para os complexos de naproxeno Eu^{3+}	90
Tabela 19: Valores experimentais e teóricos da eficiência quântica (η , em %), rendimento quântico (q , em %), A_{rad} e A_{nrad} (em s^{-1}) e parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) (em 10^{-20} cm^2) para os complexos naproxenatos de Eu^{3+} estudados.	91
Tabela 20: Valores calculados para energias do estado excitado para os quatro complexos.	92
Tabela 21: Taxa de transferência e retrotransferência de energia intramolecular para os quatro complexos homobimetálicos estudados.	92
Tabela 22: Valores de R_L para os quatro complexos.	96

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

OLED – diodo orgânico emissor de luz (do inglês, “*Organic Light-Emitting Diode*”)

LED – diodo emissor de luz (do inglês, “*Light-Emitting Diode*”)

WLED – diodo emissor de luz branca (do inglês, “*White Light-Emitting Diode*”)

LUMPAC – *Luminescence Package*

TR – terra rara

Ln – lantanídeo

s – momento angular de spin

l – momento angular orbital

S – momento angular de spin total

L – momento angular orbital total

LS - acoplamento spin-órbita

J – momento angular total

$^{2S+1}L_J$ – representação geral de um termo espectroscópico

S_0 – estado singleto fundamental

S_1 – estado singleto excitado

T – estado tripleto

INDO/S-CIS – *Intermediate Neglect of Differential overlap/Spectroscopic Configuration Interaction Single*

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, “*Density Functional Theory*”)

TD-DFT – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (do inglês, “*Time-Dependent Density Functional Theory*”)

Ω_λ – parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt

R_L – distância entre o centro doador e aceitador de energia

A_{nrad} – taxa de emissão não radiativa

A_{rad} – taxa de emissão radiativa

τ – tempo de vida

q – rendimento quântico de emissão

η – eficiência quântica

ΔE – variação de energia entre o estado tripleto e os níveis excitados do íon Eu^{3+}

TE ou W_{ET} – taxa de transferência de energia

RTE ou W_{BT} – taxa de retrotransferência de energia

PCEM – Modelo Eletrostático da Carga Pontual (do inglês, “*Ponctual Charge Eletrostatic Model*”)

SOM – Modelo Simples do Recobrimento (do inglês, “*Simple Overlap Model*”)

BOM – Modelo da Sobreposição da Ligação (do inglês, “*Bond Overlap Model*”)

AM1 – *Austin Model 1*

PM3 – *Parametric Method 3*

RM1 – *Recife Model 1*

CSD – *Cambridge Structural Database*

AINE – anti-inflamatório não esteroide

NSAID – droga anti-inflamatória não esteroide (do inglês, “*Non-steroidal anti-inflammatory drugs*”)

1 APRESENTAÇÃO, OBJETIVOS E ESTADO DA ARTE

A química dos lantanídeos tem ganhado destaque em meio ao avanço tecnológico, dada a sua vasta área de aplicações. O atual cenário aponta que o emprego de materiais contendo íons lantanídeos se estende pelas mais diversas áreas da ciência devido ao crescente interesse no estudo da aplicabilidade desses sistemas, que seguem mantendo esse campo na fronteira do desenvolvimento da tecnologia [1].

Dentre os materiais que vêm sendo desenvolvidos com base nas propriedades dos íons lantanídeos, são ressaltados produtos eficientes em áreas distintas: desde a biomedicina (marcadores químicos em imunologia, agentes de contraste em ressonância magnética nuclear, imunoenaios biológicos) [1-7], telecomunicação (imagens ópticas, fibras ópticas, amplificadores) [1-2,4], iluminação (*lasers*, sensores luminescentes, Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)) [1-2,7-9], segurança (tintas de segurança e marcação), códigos de barras [1,10-11], e indústria de materiais (processos catalíticos e cerâmicas) [1-2,4,12-14].

Da série dos íons lantanídeos, o Eu^{3+} é o mais estudado, a abundante utilidade decorrente das propriedades luminescentes desse íon se deve as transições eletrônicas envolvidas no processo de emissão. Essa emissão no geral é bastante intensa e concentrada na região do vermelho [15-17]. Assim sendo, o íon európio trivalente tem exercido um papel fundamental, sobretudo, na expansão de diodos emissores de luz (LED). Esses materiais revolucionaram a tecnologia de iluminação para sinalização, automotores, *displays* e demais aplicações luminescentes [1,8-9,13-14].

Muitas das aplicações destacadas, baseadas na luminescência de sistemas contendo íons európio trivalentes, exigem intensa pesquisa experimental para produzir novos compostos e materiais altamente luminescentes. Outrora, a busca por materiais luminescentes acontecia essencialmente através da estratégia tentativa-erro, fazendo uso apenas de

alguns conceitos semiquantitativos e de algumas regras para conduzir a técnica experimental [2].

Nesse contexto, os estudos teóricos para a elucidação de diversas propriedades químicas e físicas, tais como as estruturas moleculares e eletrônicas, vêm ganhando força por serem fatores essenciais para a obtenção e análise de compostos com potenciais aplicações. Assim, o uso de metodologias teóricas computacionais vem desempenhando um importante papel no auxílio e complementação das investigações experimentais [2,18].

Com auxílio de ferramentas teóricas, o *design* dos ligantes possibilita a manipulação e o ajuste das propriedades luminescentes dos complexos contendo íons Eu^{3+} , bem como pelos fenômenos envolvidos desde a excitação do íon lantanídeo até a sua emissão através de investigações minuciosas com base na análise estrutural do grupo de ligantes coordenados ao íon. A respeito dessa abordagem para a obtenção de sistemas, que apresentem alta luminescência, na literatura tem aparecido nos últimos anos, discretamente, estudos baseados nessa perspectiva de explorar a capacidade “antena” de grupos de moléculas coordenadas ao íon európio, que influenciam diretamente na emissão do sistema luminescente. Dentre os grupos mais analisados podemos citar a classe das β -dicetonas [19-20].

Tendo em vista as vantagens destacadas, entende-se que metodologias teóricas têm se tornado úteis para complementar investigações experimentais e guiar novos experimentos envolvendo compostos luminescentes de lantanídeos. Muito já se avançou com relação a estes estudos teóricos. À medida que os resultados das experiências desenvolvidas por grupos de pesquisa vão sendo apontados e discutidos na literatura, tais estudos ganham relevância.

Diante das considerações apontadas, este trabalho está organizado da seguinte maneira: após a apresentação das aplicações e o impacto que estas vem desempenhando nas diversas áreas, o **Capítulo 2** aborda de maneira sucinta os aspectos gerais acerca dos lantanídeos com destaque voltado para o európio, trazendo considerações a respeito da história da descoberta desses

elementos, aspectos gerais físicos e químicos, e considerações a respeito da luminescência, tais como, efeito antena, mecanismos de transferência de energia e regras de seleção.

O **Capítulo 3** apresenta os métodos teóricos explicitando aspectos relacionados aos modelos de estrutura eletrônica (*ab initio* e semiempíricos). Posteriormente, o enfoque será dado ao cálculo das seguintes propriedades espectroscópicas: energias de estado excitado, parâmetros de intensidade, taxas de transferência e retrotransferência de energia, taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica e rendimento quântico de emissão.

O **Capítulo 4** apresenta um estudo teórico sistemático acerca do efeito provocado pelas principais propriedades (energia do estado tripleto, distância do centro doador e aceitador de energia (R_L), A_{rad} e A_{nrad}) sobre o rendimento quântico de emissão.

O **Capítulo 5** traz uma estratégia de *design* de sistemas luminescentes a partir do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$, em que btfa é o trifluoroacetato de benzoíla e dmbpy é a 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, com intuito de gerar novos sistemas que apresentem rendimento quântico de emissão superior ao sistema matriz. Para tanto, métodos semiempíricos foram desenvolvidos e por meio da aplicação destes modelos, o *design* teórico de ligantes que potencializem o efeito antena, gerando novas estruturas, foi realizado.

O **Capítulo 6** trata-se de um estudo experimental e teórico das propriedades espectroscópicas de quatro complexos de európio contendo o ligante carboxilato naproxeno (nap), são eles: $[\text{Eu}(\text{nap})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$, em que bpy é a bipiridina e 4,4'-dmbpy é a 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

Por fim, o **Capítulo 7** expressa as perspectivas em relação às pesquisas.

1.1 Objetivos

Para contribuir com o entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de luminescência de sistemas contendo európio trivalente, o objetivo geral desse trabalho é utilizar abordagens teóricas disponíveis para obter sistemas luminescentes com alto rendimento, passíveis de se serem empregadas em potenciais aplicações.

Para tanto, se faz necessário alcançar determinados objetivos reportados em cada capítulo, são eles:

- ✓ Efetuar um estudo teórico investigativo entre correlações de grandezas envolvidas no processo de luminescência de sistemas contendo íons európio trivalentes, avaliando o impacto sobre o rendimento quântico (**Capítulo 4**).
- ✓ Buscar desenvolver modelos teóricos para o cálculo dos parâmetros de intensidade e A_{nrad} que viabilizem uma estratégia de *design* teórico de ligantes, com o intuito de aumentar o rendimento quântico de sistemas luminescentes (**Capítulo 5**).
- ✓ Realizar um estudo teórico-experimental das propriedades espectroscópicas de quatro novos sistemas luminescentes homobimetálicos de íons Eu^{3+} (**Capítulo 6**).

1.2 Estado da arte

Nas últimas décadas aumentou o interesse em estudar o íon Eu^{3+} para utilizá-lo como dopantes em diodos emissores de luz para aplicações em iluminação, com o intuito de aumentar tanto a renderização quanto à eficácia da cor [21-29]. Uma análise na literatura aponta diversas pesquisas nesse âmbito. Por exemplo, uma busca na base Web of Science especificamente com os termos “ *Eu^{3+} doped diode*” revelam mais de 1300 artigos nos últimos dez anos. Serão citadas aqui algumas dessas aplicações apenas a caráter de exemplificação.

Dentro desse contexto, Kumar *et al.* aborda estudos sobre a síntese de esferas de nanofósforos de $\text{CaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopadas com Eu^{3+} , Bi^{3+} e co-dopadas pelo método de citrato sol-gel. Esse trabalho destaca que o desempenho de emissão pode ser aumentado significativamente através da adição de outro íon sensibilizante à rede hospedeira. Devido ao alto rendimento luminescente dessas nanoesferas, as mesmas se apresentam como sugestão promissora para iluminação e dispositivos de exibição óptica [30].

Ainda com essa abordagem, Yang *et al.* sugerem a emissão vermelha induzida pela síntese de uma série de fósforo YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, YAG: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ por um método de co-precipitação. Este estudo mostrou que o material YAG: Ce^{3+} pode ser usado em lâmpadas WLED quentes e frias, ajustando a concentração dos diferentes íons, devido ao fato de aumentar o índice de renderização de cor dos diodos emissores de luz branca [23].

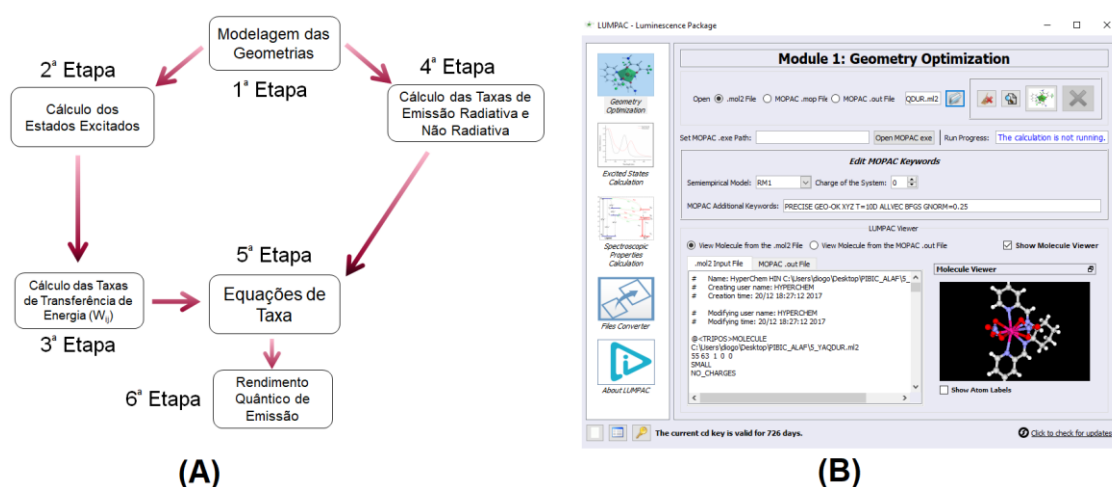
Outra aplicação do íon Eu^{3+} é como biossensores [1,2,7,12]. Nessa área, Davydov *et al.* destaca a determinação de antibióticos fluoroquinolonas (FQs) através da resposta fluorescente de nanopartículas baseadas em Eu^{3+} , $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})]$ em uma nova rota de detecção fluorescente de FQs, por meio da aplicação da técnica de deposição de camada por camada. Assim, sua aplicabilidade na análise dos fluidos biológicos é de grande interesse [30].

Com respeito ao que vem sendo utilizado de metodologia teórica no estudo de sistemas contendo íons lantanídeos (III), atualmente, há várias abordagens teóricas acessíveis que dão suporte para investigações desse tipo de sistema. Dentre elas podemos citar o modelo *Sparkle*, que consiste em um modelo quântico semiempírico, parametrizado a partir de estruturas cristalográficas, e responsável pela predição da geometria de coordenação dos complexos [31]; os modelos desenvolvidos por Malta e colaboradores [32] para o tratamento da modelagem de transferência de energia em complexos de lantanídeos.

Recentemente, foi desenvolvido o pacote computacional LUMPAC (*Luminescence Package*) [33], o qual trata-se de um *software* de fácil utilização com diversos métodos implementados para serem aplicados no estudo da

luminescência de sistemas contendo o íon Eu^{3+} . O LUMPAC permite realizar os seguintes estudos (Figura 1): (i) cálculo da geometria do estado fundamental, (ii) o cálculo dos estados excitados singlete e tripleto da parte orgânica do sistema, (iii) estudo das propriedades luminescentes do sistema. O LUMPAC é estruturado em módulos, em que o módulo dedicado ao cálculo das propriedades espectroscópicas é ainda subdividido em outros quatro: o primeiro permite o cálculo dos parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, e eficiência quântica; o segundo é responsável pelo cálculo teórico dos parâmetros de intensidade; o terceiro viabiliza o cálculo das taxas de transferência de energia e do rendimento quântico de emissão (q) e o quarto possibilita o cálculo do espectro de absorção teórico.

Figura 1:(A) Etapas implementadas no LUMPAC para possibilitar o estudo das propriedades luminescentes de um composto, (B) Interface do programa. Fonte: Dutra (2017) [34].



Em um artigo de revisão sobre complexos de lantanídeos luminescentes, Armelao *et.al*/ se atentam as questões proeminentes relacionadas ao *design* e à síntese de uma eficiente antena. São descritos os princípios básicos de ligantes projetados para produzir sistemas com alta capacidade de sensibilização do íon Eu^{3+} , formando complexos com alto rendimento de luminescência. Neste trabalho são reforçados os parâmetros a serem considerados para se alcançar o controle sobre as atividades químicas, estruturais e propriedades termodinâmicas do complexo. Ganham destaque entre esses parâmetros: a natureza do ligante (dimensionalidade,

conectividade, forma, tamanho e quiralidade), os sítios de ligação (propriedades eletrônicas, número, forma, arranjo) e as propriedades como: rigidez/flexibilidade e as relações de lipofilicidade/hidrofiliicidade [2].

Outro trabalho de revisão, publicado por Hui Xu *et al.*, trata das perspectivas sobre estratégias inovadoras de *design*, abordagens viáveis de modificação, desafios fundamentais e direções futuras para os complexos de íon európio trivalente. É destacado pelo grupo o promissor desenvolvimento de complexos de Eu^{3+} eletroluminescentes, com ênfase nas correlações entre estruturas moleculares e as propriedades ópticas e elétricas desses sistemas, analisando a maneira como a síntese controlada teoricamente poderia resultar na maior eficiência de emissão [9].

Segundo Bünzli, para a maximização da luminescência de um complexo de lantanídeo é necessário satisfazer as seguintes condições: os ligantes devem apresentar grandes coeficientes de absorção molares, e perdas via decaimentos não radiativos do metal devem ser minimizados. Porém, na prática é bem diferente, pois diferentes mecanismos operam na transferência de energia e os vários níveis eletrônicos envolvidos agregam dificuldades à modelagem do processo de transferência de energia. Além disso, diferentes decaimentos não radiativos estão envolvidos, como por exemplo, modos vibracionais e supressão via estado de transferência de carga, sendo estes complicados de serem identificados [35].

Hasegawa *et al.* [36] também publicaram a respeito dos artifícios necessários para se projetar um complexo de lantanídeo (III) com elevada luminescência. No estudo realizado pelo grupo, em primeiro lugar foi observado os fatores que tornavam baixa a emissão do lantanídeo estudado. Em segundo lugar foram explicadas as estruturas moleculares dos complexos lantanídeos (III) usando a análise Judd-Ofelt [37-38]. Assim, partindo da perspectiva que as propriedades luminescentes de lantanídeos podem ser manipuladas pelo *design* do ligante coordenado aos íons lantanídeos trivalentes seguindo as seguintes estratégias: (i) supressão da excitação vibracional, (ii) exclusão da coordenação de água, (iii) supressão da energia de migração, (iv) controle da estrutura geométrica, (v) luminescência fotossensibilizada, (vi) sítios de

coordenação, (vii) influência do estudo computacional da rede hospedeira e (viii) a realização da análise Judd-Ofelt.

Por sua vez, com o intuito de aliar as duas vertentes, Marques *et al.* realizaram um estudo do primeiro hidrocínato binuclear luminescente de Eu^{3+} com o ligante bidentado 2,2'-bipiridina. Essa investigação foi inteiramente conduzida pelas abordagens teórica e experimental, sendo os modelos teóricos aplicados na modelagem dos processos de transferência de energia. A pesquisa rendeu um composto de európio binuclear com rendimento quântico de 65% [39].

Não resta dúvida a respeito da relevância assumida pelos sistemas contendo o íon Eu^{3+} . Nesse contexto, uma pergunta parece ser bem pertinente: como os estudos teóricos poderiam racionalizar certos aspectos cruciais para a obtenção de complexos de Eu^{3+} altamente luminescentes? Essa reflexão mantém a atenção na importante contribuição que a investigação teórica possibilita, seja voltada ao *design* teórico de ligantes ou análise de propriedades espectroscópicas, na busca de rendimentos quânticos consideráveis de sistemas que justifiquem a sua síntese.

A partir do que foi descrito, é possível verificar a gama de potenciais aplicações de sistemas luminescentes e como as ferramentas teóricas têm ganhado importância nesse tipo de estudo. Para aprofundar os aspectos pertinentes às investigações teóricas que vêm sendo citadas na literatura recente, este trabalho examina metodologias teóricas em diferentes vertentes com o intuito de explorar abordagens teóricas de maneiras distintas.

REFERÊNCIAS

- [1] Bünzli, J. G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 5058–5063.
- [2] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M. e Tondrello, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to

highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(5-6), 487-505.

[3] Kaczmarek, M. T.; Zabiszack, M.; Nowak, M.; Jastrzab, R. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 370, 42–54.

[4] Martins, T. S., Isolani, P.C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 2005, 28 (1), 111-117.

[5] Kaszewskia, J.; Kielbika, P.; Wolska, E.; Witkowskic, B.; Wachnickic, L.; Gajewskia, Z.; Godlewskic, M.; Godlewskia, M. M. Tuning the luminescence of ZnO:Eu nanoparticles for applications in biology and medicine. *Optical Materials*, 2018, 80, 77–86.

[6] Eliseeva, S. V.; Aubo, G.; van Mourik, F.; Cannizzo, A.; Song, B.; Deiters, E.; Chauvin, A.; Chergui, M.; G. Bünzli, J. G. Multiphoton-Excited Luminescent Lanthanide Bioprobes: Two- and Three-Photon Cross Sections of Dipicolinate Derivatives and Binuclear Helicates. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 2932–2937.

[7] AisiyiahJenie S. N.; Plush, S. E.; Voelcker, N. H. Recent Advances on Luminescent Enhancement-Based Porous Silicon Biosensors. *Pharm Res*, 2016, 33, 2314–2336.

[8] Serra, O. A.; Lima, J. F.; De Sousa Filho, P. C. A Luz e as Terras Raras. *Revista Virtual Química*, 2015, 7 (1), 242-264.

[9] Xu, H.; Sun, Q.; ZhongfuAn, Z.; YingWei, Y.; Liu, X. Electroluminescence from europium (III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293–294, 228–249.

[10] Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Calvez, G.; Bernot, K. A Long Journey in Lanthanide Chemistry: From Fundamental Crystallogeneses Studies to Commercial Anticounterfeiting Taggants. *Accounts of chemical research*, 2016, 49, 844–856.

- [11] Gangwar, A. K.; Gupta, A.; Kedawat, G.; Kumar, P.; Singh, B. P.; Singh, N.; Srivastava, A. K.; Dhakate, S. R.; Gupta, B. K. Highly Luminescent Dual Mode Polymeric Nanofiber-Based Flexible Mat for White Security Paper and Encrypted Nanotaggant Applications. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 9477 – 9484.
- [12] Ghosh, S.; Bhaktha, S. B. N. Effect of structural evolution of ZnO/HfO₂ nanocrystals on Eu²⁺/Eu³⁺ emission in glass-ceramic waveguides for photonic applications. *Nanotechnology*, 2018, 29, 225202.
- [13] Suthanthirakumar, P.; Arunkumar, S.; Marimuthu, K. Investigations on the spectroscopic properties and local structure of Eu³⁺ ions in zinc telluro-fluoroborate glasses for red laser applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 760, 42-53.
- [14] Forster, P. L.; Parra, D. F.; Lugao, A. B.; Kai, J.; Brito, H. F. Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatriss (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) complex. *Journal of Luminescence*, 2015, 167, 85–90.
- [15] Jones, C. J. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, p.184, 2002.
- [16] Atkins, P. et al. *Shriver & Atkins inorganic chemistry*. 5. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [17] Galvão R.; Menezes, J. F. S. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos. *Química nova escola*, 2016, 38 (1), 25-32.
- [18] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293294, 19–47.
- [19] Zaharieva, J.; Milanova, M.; Todorovsky, D. Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates-morphology and fluorescent properties. *Applied Surface Science*, 2011, 257 (15), .6858-6866.
- [20] Knyazeva A. A.; Dzhabarova V. I.; Lapaev D. V.; Lobkov V. S.; Haase W.; Galyametdinova Yu. G. New Nematogenic β -Diketones for Synthesis of

Lanthanidomesogens. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, 80 (4), 756–760.

[21] Van de Haar, M. A.; Werner, J.; Kratz, N.; Hilgerink, T.; Tachikirt, M.; Honold, J.; Krames, M. R. Increasing the effective absorption of Eu^{3+} -doped luminescent materials towards practical light emitting diodes for illumination applications. *Applied Physics Letters*, 2018, 112, 131901.

[22] Yang, D.; Xu, Y.; Yao, Y.; Zhang, J.; Wang, J.; Wang, Y. A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED. *Synthetic Metals*, 2016, 221, 236–241.

[23] Yang, Y.; Li, J.; Liu, B.; Zhang, Y.; Lv, X.; Wei, L.; Wang, X.; Xu, J.; Yu, H.; Hu, Y.; Zhang, H.; Ma, L.; Wang, J. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ and Gd^{3+} codoped $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors and their potential applications in warm white light-emitting diodes. *Chemical Physics Letters*, 2017, 685, 89–94.

[24] Kaur, S.; Jayasimhadri, M.; Rao, A. S. A novel red emitting Eu^{3+} doped calcium aluminosilicate phosphor for applications in w-LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 697, 367-73.

[25] Kokka, A.; Poikonen, T.; Blattner, P.; Jost, S.; Ferrero, A.; Pulli, T.; Ngo, M.; Thorseth, A.; Gerloff, T.; Dekker, P.; Stuker, F.; Klej, A.; Ludwig, K.; Schneider, M.; Reiners, T.; Ikonen, E. Development of white LED illuminants for colorimetry and recommendation of white LED reference spectrum for photometry. *Metrologia*, 2018, 55, 526–534

[26] Kumar, K. N.; Vijayalakshmic, L.; Kimb, J. S. Dazzling red luminescence from $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$: $\text{CaLa}_2\text{ZnO}_5$ nanophosphor spheres for high luminescence quantum yield. *Dyes and Pigments*, 2018, 151, 403–410.

[27] Liang, Y.; Noh H. M., Ran, W.; Park, S. H.; Choi, B. C.; Jeong, J. H.; Kim, K. H. The design and synthesis of new double perovskite $(\text{Na},\text{Li})\text{YMg}(\text{W},\text{Mo})\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 716, 56-64.

- [28] Zhang, S.; Turnbull, G. A.; Samuel, I. D. W. Highly efficient solution-processable europium-complex based organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2012, 13, 3091–3096.
- [29] Grzyb, T.; Szczeszak, A.; Shyichuk, A.; Moura Jr., R. T.; Carneiro Neto, A. N.; Andrzejewska, N.; Malta, O. L.; Lis, S. Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741, 459-472.
- [30] Davydov, N.; Zairov, R.; Mustafina, A.; Syakayev, V.; Tatarinov, D.; Mironov, V.; Eremin, S.; Konovalov, A.; Mustafin, M. Determination of fluoroquinolone antibiotics through the fluorescent response of Eu(III) based nanoparticles fabricated by layer-by-layer technique. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 784, 65–71.
- [31] Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic Chemistry*, 2005, 44 (9).
- [32] Malta, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. *Journal of Luminescence*, 1997, 71 (3), 229–236.
- [33] Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35 (10), 772–775.
- [34] Dutra, J. D. L. Tese de doutorado. CCEN/UFPE, Recife/PE, 2017.
- [35] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293-294, 19–47.
- [36] Hasegawa, Y.; WADA, Y.; Yanagida, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications. *Journal of Photochem. and Photobiology C Reviews*, 2004, 5, 183-202.

[37] Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 1962 127, 750.

[38] Ofelt, G.S.. J. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Chem. Phys.*, 1962, 37, 511.

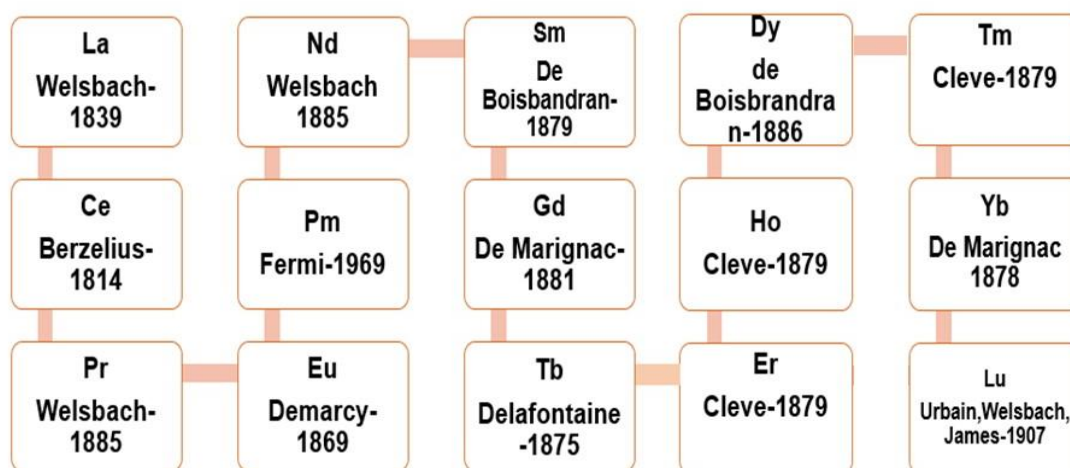
[39] Marques, L. F. et al. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,20-bipyridine ligand. *Journal of Luminescence*, 2014, 148, 307–316.

2 OS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos compreendem os 15 elementos químicos da primeira série de elementos do bloco f da tabela periódica, indo do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71)[1]. Quando inclusos na série o escândio e o ítrio, a terminologia terras raras (TR) é empregada. Esses elementos possuem características semelhantes, sobretudo, no que se refere as propriedades espectroscópicas e magnéticas. Tais elementos também são tratados como elementos de transição interna.

Essas espécies foram descobertas na forma de óxidos e misturados entre si, dificultando sua identificação e separação. Os registros históricos que marcam essa descoberta apontam os estudiosos responsáveis por isolar tais elementos de certos minérios, na forma de óxidos, tornando possível identificá-los. De acordo com os apontamentos de Ropp [2], a Figura 2 representa um mapa cronológico apresentando o lantanídeo e o responsável por sua descoberta.

Figura 2: Pesquisador e ano referente a descoberta dos lantanídeos.



2.1 Propriedades físicas e químicas dos lantanídeos

Em termos de configuração eletrônica, a série dos lantanídeos (Ln) admite duas formas: $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$ e $[Xe]4f^n 6s^2$, com n variando de 0 a

14. Uma característica dos lantanídeos é o fato de que o aumento do número atômico gera uma contração do raio atômico, causada pelo efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f internos. Em outras palavras, a pequena capacidade de blindagem dos elétrons 4f causa o aumento da carga nuclear ao longo da série. Isto faz com que os elétrons de valência, radialmente externos em relação aos elétrons 4f, experimentem uma carga nuclear cada vez maior. Esse efeito é chamado de contração lantanídica [3].

Outra propriedade interessante apresentada pelos lantanídeos trivalentes é que os orbitais 5s e 5p radialmente mais externos blindam os elétrons 4f do efeito do ambiente químico. Isto é, os orbitais 4f não sofrem grande influência do campo ligante. Por essa razão, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pela natureza dos ligantes, resultando em linhas de absorção e emissão estreitas [3].

O estado de oxidação mais comum para esse grupo é o trivalente. Os raios iônicos dos Ln^{3+} são geralmente maiores que os dos demais íons metálicos trivalentes. Como os raios iônicos dos Ln^{3+} são em torno de 80-100 pm, eles geralmente formam complexos com alto caráter iônico [4]. Além disso, os lantanídeos acomodam facilmente vários ligantes, sendo classificados de acordo com os conceitos de Person como ácidos duros, consequentemente coordenam-se preferencialmente com bases duras. Assim, diferentes tipos de ligantes (quelatos) podem ser usados na complexação, como as β -dicetonas, piridinas, bipyridinas, calixarenos, ciclodextrinas, carboxilatos, dentre outros. Dentre os ligantes mais conhecidos e investigados encontram-se a classe das β -dicetonas [1,4,5].

2.2 Luminescência

A luminescência é o fenômeno no qual um estado eletrônico de uma substância é excitado por uma energia externa, sendo essa energia de excitação posteriormente liberada na forma de luz quando a espécie retorna a seu estado fundamental [6]. A força com que complexos de lantanídeos se

acoplam com o campo eletromagnético tem muito a dizer sobre a magnitude das transições envolvidas: transições intensas correspondem a um acoplamento forte e transições fracas correspondem a um acoplamento fraco.

2.2.1 Regras de seleção

Para transições permitidas, o momento de transição de dipolo é diferente de zero, por sua vez para transições proibidas o momento de transição de dipolo é zero. Levando esses fatores em consideração, duas regras básicas de seleção definem quais tipos de transições são permitidas: a regra de Laporte e a regra de spin [3].

A regra de seleção do spin determina que não pode haver mudança do spin total (S) no decorrer da transição, ou seja, é permitida a transição entre estados de mesma multiplicidade, pois o campo eletromagnético da radiação incidente não pode mudar as orientações relativas dos spins dos elétrons de um complexo [3]. Por sua vez, a regra de Laporte diz que nos casos dos íons que se encontram em um ambiente centrossimétrico, sob efeito de um campo octaédrico, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade de g para u ou de u para g no decorrer da transição eletrônica [1]. Por exemplo, transições $s-p$ e $f-d$ são permitidas e, portanto, transições dentro do mesmo subnível, $p-p$ ou $f-f$ são proibidas.

Porém, se o íon lantanídeo sofre a influência do ambiente químico não centrossimétrico, é induzida uma mistura de estados eletrônicos de paridade oposta com as funções de onda $4f$. Assim, as regras de seleção são relaxadas e a transição passa a ser então parcialmente permitida. Este efeito é conhecido como transição por dipolo elétrico forçado. Dessa forma, as misturas ocorrem entre os orbitais $4f$ ($l=3$) com aqueles orbitais de energia superior, tais como o $5d$, que apresenta $l = 2$, tendo paridade oposta aos elétrons f [1,3].

Nos lantanídeos os arranjos dos elétrons $4f$ são responsáveis pelas propriedades luminescentes, considerando que o efeito do campo ligante é muito fraco, por conta da blindagem do campo ligante pelos elétrons de valência $5s$ e $5p$, o processo de excitação e de emissão dos lantanídeos

ocorre, portanto, devido às transições f-f. Essas transições são proibidas pela regra de Laporte e de Spin, e por isso possuem baixa absortividade molar, $\sim 10 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e apresentam-se na forma de bandas finas devido ao pequeno deslocamento [7].

2.2.2 Termos espectroscópicos

A presença de muitos elétrons define estados de energia diferentes em um mesmo nível eletrônico. Os elétrons interagem via repulsão intereletrônica e por efeitos de acoplamentos do tipo: acoplamento do momento angular de spin (s) com o momento angular orbital (l), provocando um acoplamento resultante dos momentos angulares totais com o resultante do acoplamento dos momentos angulares de spin (acoplamento spin-órbita, LS) [1]. Existem, então, diferentes níveis de estado para uma mesma configuração eletrônica, cada estado em especial é denominado de microestado. Como o átomo pode ter vários estados diferentes de momento angular orbital e de spin, então termos do acoplamento spin-órbita são usados para descrever átomos livres.

Assim, um termo espectroscópico é um agrupamento dos microestados de mesma energia e denota uma configuração eletrônica particular de um sistema multieletrônico. Para um termo espectroscópico adota-se a representação geral $^{2S+1}L_J$ [8]. O momento angular orbital total (L) pode assumir valores de 0, 1, 2, 3, ..., sendo representado pelas letras maiúsculas S, P, D, F, respectivamente. S é o momento angular de spin total e $2S+1$ denota a multiplicidade do termo para simbolizar o número de orientações possíveis do spin. Quando a multiplicidade assume o valor 1, a multiplicidade do termo é singleto, se o valor for 2, um estado dubleto, com 3, um estado tripleto, e assim sucessivamente [9]. Os valores assumidos pelo momento angular total (J) podem ser calculados pela Eq. (1).

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad \text{Eq. (1)}$$

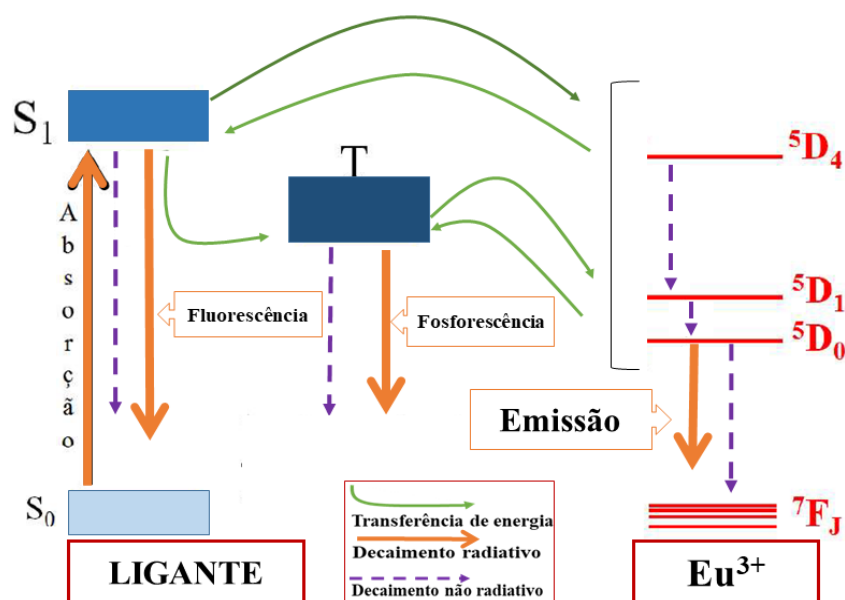
2.2.3 O efeito antena

A excitação direta do íon lantanídeo não é eficiente, porém a complexação com ligantes orgânicos contorna tal deficiência. Moléculas orgânicas possuem intensas bandas de absorção resultante de transições do singleto fundamental (S_0) para o singleto excitado (S_1) e podem formar complexos com íons lantanídeos com intensa emissão [10]. Os ligantes orgânicos absorvem luz e transfere energia para o íon lantanídeo, resultando ao fim do processo, na emissão de luz de comprimento de onda característico para cada íon Ln^{3+} . O papel do ligante é intensificar a capacidade de emissão do íon Eu^{3+} através do mecanismo de transferência de energia conhecido como “efeito antena” [7,11].

A transferência de energia entre o ligante e lantanídeo em complexos pode ocorrer por três mecanismos diferentes: conversão interna, transferência de energia ligante-íon Ln^{3+} , retrotransferência íon Ln^{3+} -ligante [10-11]. Uma representação dos mecanismos de transferência de energia e dos fenômenos envolvidos do processo de luminescência do íon Eu^{3+} está disposta na Figura 3.

Para os ligantes orgânicos, a radiação correspondente ao decaimento radiativo do estado S_1 para S_0 é chamada de fluorescência. Já a luminescência que consiste no decaimento radiativo do estado tripleto (T) para S_0 é dita fosforescência. A distinção entre fluorescência e fosforescência é que a primeira é um processo rápido e os tempos de vida correspondentes são da ordem de 10^{-9} s. Assim, o tempo de vida do estado do singleto é curto em comparação com o do estado tripleto no processo de fosforescência [11].

Figura 3: Principais canais de transferência de energia e fenômenos envolvidos durante a sensibilização dos lantanídeos através dos ligantes. Ilustração adaptada de [13].



2.3 Sistemas contendo íon Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, sendo academicamente o mais estudado, pois a interpretação do espectro de emissão de um composto contendo o íon Eu^{3+} é facilitada devido ao pequeno número de transições possíveis entre os estados desdobrados pelo campo ligante. Além disso, a diversidade de aplicações dos sistemas contendo íons Eu^{3+} tem despertado grande interesse na área acadêmica. Esse fato se comprova pelo número crescente de publicações neste campo, estimulando o desenvolvimento de materiais luminescentes [4-13].

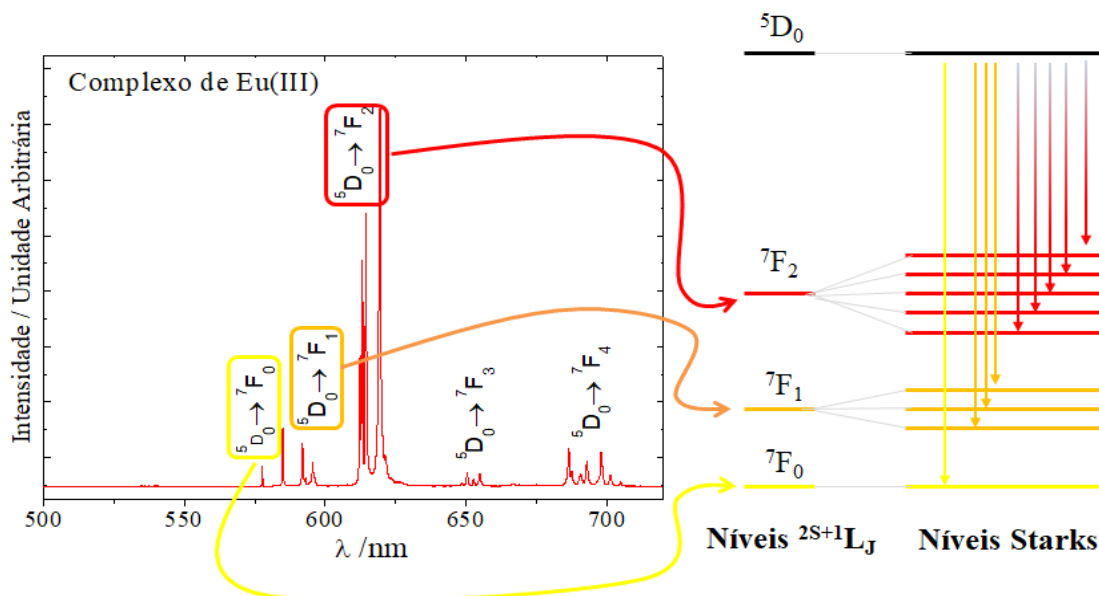
A espécie Eu^{3+} apresenta emissão concentrada na região do vermelho cujas transições características são $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Os compostos de Eu^{3+} geralmente apresentam uma luminescência intensa devido à grande diferença de energia entre o estado 5D_0 e o nível mais alto do multiplete 7F_J . Em complexos de Eu^{3+} em soluções aquosas, toda emissão provém essencialmente do nível não-degenerado 5D_0 . A emissão de maior intensidade

é observada na região de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é frequentemente observada com menor intensidade [14].

2.3.1 Transições eletrônicas no íon Eu^{3+}

A Figura 4 apresenta um exemplo de espectro de emissão associado a um composto de coordenação contendo íons Eu^{3+} . Para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ o número máximo de linhas é 1 ($2J+1$, onde $J=0$). Já para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, o número máximo de linhas desta transição é de 3 ($2J+1$ onde $J=1$). Sobre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, com número máximo de 5 linhas ($2J+1$ onde $J=2$), e assim sucessivamente [15]. O padrão como os níveis $^{2S+1}L_J$ são desdobrados depende da simetria assumida pelo ambiente químico que envolve o íon lantanídeo. Por outro lado, o espectro de emissão fornece muitas informações a respeito da simetria do ambiente químico além de interações de longo alcance [13].

Figura 4: Espectro de emissão de um dado complexo de európio. **Fonte:** DUTRA, 2017 [12].



As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ocorrem predominantemente por dipolo elétrico para J par e por dipolo magnético para J ímpar. Devido a não degenerescência dos níveis 5D_0 e 7F_0 , que ocorre via mecanismo dipolo elétrico na região do

espectro de 577-581nm, possui grande utilidade para determinar os sítios não equivalentes em um cristal hospedeiro ou para a determinação do número de diferentes espécies de Eu^{3+} em solução [12-14].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ocorre na região do espectro de 585-600nm e são governadas pelo mecanismo de dipolo magnético. Essa transição é considerada insensível quando mudanças no ambiente químico acontecem, sendo fundamental como referência para se estudar a influência da vizinhança química sobre os estados eletrônicos do íon Eu^{3+} [12].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ocorre na região 610-625nm, sendo governada pelo mecanismo de dipolo elétrico. Mudanças sutis no ambiente químico acarretam em variações significativas na intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, por essa razão é considerada hipersensível. Essa transição apresenta intensa luminescência na região do vermelho, geralmente atribuída à baixa simetria do Eu^{3+} e à alta polarizabilidade dos ligantes quelantes [12-14].

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ são governadas pelo mecanismo de dipolo magnético e dificilmente são observadas no espectro de emissão. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ são dominadas pelo mecanismo de dipolo elétrico e, geralmente, apresentam baixa intensidade luminescente [16].

REFERÊNCIAS

- [1] Jones, C. J. *A química dos elementos dos blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, p.184, 2002.
- [2] ROPP, R. C. *Luminescence and the solid state*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 712 p. (Studies in Inorganic chemistry).
- [3] Atkins, P. et al. *Shriver & Atkins inorganic chemistry*. 5. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [4] Bünzli, J. G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 5058–5063.

- [5] Knyazeva A. A.; Dzhabarova V. I.; Lapaev D. V.; Lobkov V. S.; Haasec W.; Galyametdinova Yu. G. New Nematogenic β -Diketones for Synthesis of Lanthanidomesogens. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, 80 (4), 756–760.
- [6] Aisyiah Jenie S. N.; Plush, S. E.; Voelcker, N. H. Recent Advances on Luminescent Enhancement-Based Porous Silicon Biosensors. *Pharm Res*, 2016, 33, 2314–2336.
- [7] Souza, E. R.; Sigoli, F. A. Princípios Fundamentais de Transferência de Energia Inter e Intramolecular. *Química Nova*, 2012, 35(9), 1841-1847.
- [8] De Sousa filho, Paulo Cesar. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Ribeirão Preto, 2013.
- [9] Morales, V. A. Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2017.
- [10] Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* 1942, 10 (4), 214-217.
- [11] Shcheslavskiy et al. Combined fluorescence and phosphorescence lifetime imaging. *Applied Physics Letters*, 2016, 108, 091111.
- [12] Dutra. J. D. L. Dissertação de mestrado. PPGQ/UFS, São Cristóvão/SE, 2014.
- [13] Forster, P. L.; Parra, D. F.; Lugao, A. B.; Kai, J.; Brito, H. F. Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) complex. *Journal of Luminescence*, 2015, 167, 85–90.
- [14] Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295, 1–45.
- [15] Monteiro, J. H. S. K. Foto e Eletroluminescência de Complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetonata e o fosfinóxido

quelante dppmo. Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.

[16] Sá Ferreira, R. A.; Nobre, S. S.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Carlos, L. D.; Malta, O. L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. *Journal Luminescence*, 2006, 121 (2), 561-567.

3 CÁLCULOS TEÓRICOS

3.1 Cálculo dos estados excitados

As energias de estado excitado singlete e tripleto dos complexos considerados foram calculadas a partir da geometria cristalográfica, utilizando o modelo semiempírico *INDO/S-CIS*, implementado no programa *ORCA*[1]. Embora seja atribuído ao método *INDO/S-CIS* uma exatidão de cerca de 1000 cm^{-1} [2-3], na prática tais erros podem ser maiores.

Alguns estudos compararam os resultados obtidos com o método *INDO/S-CIS* com resultados obtidos com o método *TD-DFT* (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo). Esses estudos revelaram que tais metodologias apresentam concordância e erros de mesma magnitude [4-5]. No entanto, para complexos com centenas de átomos é recomendável calcular os estados excitados do ligante com o método *INDO/S-CIS*, pois cálculos via *TD-DFT* para tais sistemas demandam um elevado custo computacional.

3.2 Cálculos dos parâmetros de intensidade

Os parâmetros de intensidade teóricos $\Omega_{\lambda}^{\text{calc}}$ ($\lambda = 2, 4$ e 6) são calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt [6-7]. Estes parâmetros descrevem a interação entre o íon lantanídeo e os ligantes em um dado composto de coordenação, sendo são calculados de acordo com a seguinte Eq. (2).

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{ímpar})} \sum_{p=-t}^{t(\text{todos})} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad \text{Eq. (2)}$$

Os parâmetros $B_{\lambda tp}$ são calculados por:

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{\text{ed}} + B_{\lambda tp}^{\text{dc}} \quad \text{Eq. (3)}$$

O primeiro termo $B_{\lambda tp}^{\text{ed}}$ refere-se apenas à contribuição do dipolo elétrico forçado (*ed*), sendo dado pela Eq. (4). Por sua vez, o segundo termo da Eq.

(3), $B_{\lambda tp}^{dc}$, leva apenas em consideração a contribuição do acoplamento dinâmico (dc) e é dada pela Eq. (5).

$$B_{\lambda tp}^{ed} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad \text{Eq. (4)}$$

$$B_{\lambda tp}^{dc} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad \text{Eq. (5)}$$

A constante ΔE na Eq. (4) é diferença de energia entre os baricentros do estado fundamental e a primeira configuração de estado excitado de menor energia de paridade oposta. As integrais radiais $\langle r^\lambda \rangle$ possuem valores pré-definidos para o Eu^{3+} [8], os quais estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Integrais radiais do íon Eu^{3+} .

Integral Radial	Valor
$\langle r^2 \rangle$	0,9175 a.u
$\langle r^4 \rangle$	2,0200 a.u.
$\langle r^6 \rangle$	9,0390 a.u.
$\langle r^8 \rangle$	110,0323 a.u.

Os termos $\theta(t, \lambda)$ da Eq. (4) são fatores numéricos associados a cada íon lantanídeo e são estimados a partir de integrais radiais de cálculos de Hartree-Fock [9]. Os valores de $\theta(t, \lambda)$ para o íon Eu^{3+} estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de $\theta(t, \lambda)$ para o íon Eu^{3+} .

Fator Numérico	Valor
$\theta(1,2)$	-0,170
$\theta(3,2)$	0,345
$\theta(3,4)$	0,180
$\theta(5,4)$	-0,240
$\theta(5,6)$	-0,240
$\theta(7,6)$	0,240

A quantidade $(1-\sigma_\lambda)$ presente na Eq. (5) contempla a blindagem devido aos orbitais preenchidos com 5s e 5p dos íons lantanídeos sobre os orbitais 4f

[10]. O termo $\langle 3\|C^{(\lambda)}\|3 \rangle$ é um operador tensorial de posto λ ($\lambda = 2, 4$ e 6). $\delta_{t,\lambda+1}$ é a função delta de Kronecker, logo, $B_{\lambda tp}^{dc}$ é igual a 0 quando t é diferente de $\lambda + 1$. Os valores para $(1-\sigma_\lambda)$ e $\langle 3\|C^{(\lambda)}\|3 \rangle$ quando $\lambda = 2, 4$ e 6 , respectivamente, estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de $(1-\sigma_\lambda)$ e $\langle 3\|C^{(\lambda)}\|3 \rangle$ para o íon Eu^{3+} .

λ	$(1-\sigma_\lambda)$	$\langle 3\ C^{(\lambda)}\ 3 \rangle$
2	0,600	-1,366
4	0,139	1,128
6	0,100	-1,270

Os parâmetros γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7), presentes na Eq. (6), são os parâmetros do campo ligante de posto ímpar e contém uma soma sobre os átomos circundantes.

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} e^2 \sum_j \rho(2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{Eq. (6)}$$

em que o índice j percorre todos os átomos ligantes, ρ_j e β_j representam a correção induzida pelo SOM para os parâmetros de campo cristalino do Modelo Eletrostático das Cargas Pontuais (PCEM). O termo $\rho(2\beta_j)^{t+1}$, de acordo com o modelo SOM (*SimpleOverlapModel*) [11] formaliza o Hamiltoniano do campo ligante e é adequadamente calculado em função da densidade de carga ($-ge\rho$) entre o íon lantanídeo e os átomos do ligante j [9-11].

Dessa forma, o termo $\rho(2\beta_j)^{t+1}$ introduz uma correção para os parâmetros do campo cristalino do modelo eletrostático de carga pontual (PCEM). Dessa forma, essa correção confere um grau certo grau de covalência ao modelo decarga pontual.

As cargas efetivas são consideradas em posições definidas nas distâncias dadas por $\bar{R}_j / 2\beta_j$. O fator β_j é determinado como mostra a Eq. (7).

O sinal positivo é usado quando o baricentro da região de sobreposição é deslocado em direção ao ligante, já o sinal negativo é usado quando este baricentro é deslocado em direção ao íon central.

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad \text{Eq. (7)}$$

A Eq. (8) descreve a sobreposição entre os orbitais 4f e os orbitais de valência dos ligantes j .

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_0}{R_j} \right)^n \quad \text{Eq. (8)}$$

em que ρ_0 é uma constante com valor de 0,05 e n é igual a 3,5 para os lantanídeos. R_0 é o menor dentre todas as distâncias de átomos ligantes-lantanídeos.

Os parâmetros Γ_p^t ($t = 1, 3, 5$ e 7) também são dependentes da geometria do poliedro de coordenação do íon lantanídeo, sendo dados pela Eq. (9).

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^2 \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad \text{Eq. (9)}$$

A determinação das quantidades γ_p^t (dependente dos fatores de carga) e Γ_p^t (dependente das polarizabilidades) é a limitação do cálculo dos parâmetros de intensidade, pois não há equações analíticas para que permitam o cálculo puramente teóricos dos fatores de carga e das polarizabilidades. Assim, se faz necessário utilizar os parâmetros de intensidade experimentais a fim de realizar o ajuste dessas grandezas. Os fatores de carga e polarizabilidades utilizados são ajustados de modo que os parâmetros de intensidade teóricos (Ω_λ^{calc}) reproduzam os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ^{exp}) através da minimização da seguinte função de resposta (F_{resp}):

$$F_{resp} = (\Omega_2^{calc} - \Omega_2^{exp})^2 + (\Omega_4^{calc} - \Omega_4^{exp})^2 \quad \text{Eq. (10)}$$

3.4 Cálculo das taxas de transferência de energia

O modelo teórico utilizado para calcular a taxa de transferência de energia (TE) entre os ligantes orgânicos e o íon Eu^{3+} foi desenvolvido por Malta e colaboradores [13-14]. As taxas de transferência de energia, W_{ET} , são dadas pela soma de dois termos como mostra a Eq. (11).

$$W_{ET} = W_{ET}^{mm} + W_{ET}^{ex} \quad \text{Eq. (11)}$$

O termo W_{ET}^{mm} corresponde à taxa de transferência de energia obtida a partir do mecanismo multipolar e é dado pela Eq. (12).

$$W_{ET}^{mm} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 + \frac{4\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} F \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad \text{Eq. (12)}$$

em que J é o número quântico total do momento angular do íon, G é a degenerescência do estado inicial do ligante e S_L é a força do dipolo associada às transições $\phi \rightarrow \phi'$ nos ligantes.

As quantidades Ω_{λ}^{ed} retratam as contribuições do dipolo elétrico para os parâmetros de intensidade, levando em conta apenas as contribuições dos parâmetros $B_{\lambda tp}^{ed}$. Por sua vez, os termos $\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle$ são elementos de matriz reduzidos do operador tensorial $U^{(\lambda)}$. Os parâmetros γ_{λ} são calculados pela Eq. (13).

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda+1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad \text{Eq. (13)}$$

A quantidade F , calculada pela Eq. (14), corresponde ao fator dependente da temperatura e contém uma soma dos fatores de Frank-Condon.

$$F = \frac{1}{\hbar\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad \text{Eq. (14)}$$

O fator $\hbar\gamma_L$ é a largura de banda a meia altura do estado do ligante (em cm^{-1}), e Δ é a diferença de energia entre o estado doador e aceitador envolvido no processo de transferência de energia.

As taxas de transferência de energia obtidas a partir do mecanismo de troca corresponde ao segundo termo da Eq. (11), W_{ET}^{ex} , e são calculadas pela Eq. (15).

$$W_{ET}^{ex} = \frac{8\pi}{3\hbar} \frac{e^2 (1-\sigma_0)^2}{(2J+1)R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m \left| \left\langle \varphi \left| \sum_{\kappa} \mu_z(\kappa) s_m(\kappa) \right| \varphi' \right\rangle \right|^2 \quad \text{Eq. (15)}$$

s_m ($m = -1, 0, 1$) é o componente esférico do operador de spin do elétron. O μ_z é o componente z do operador dipolo e S é o operador total do spin do íon lantanídeo.

Para calcular o valor de R_L é necessário estimar os coeficientes dos orbitais atômicos do átomo i (c_i) e as distâncias do átomo i (R_i) para o íon Eu^{3+} , ver Eq. (16). As quantidades c_i e R_i são calculadas por dados obtidos a partir de cálculos de estados excitados usando o modelo semiempírico INDO/S-CIS.

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_i}{\sum_i c_i^2} \quad \text{Eq. (16)}$$

As taxas de retrotransferência de energia (W_{BT}) são obtidas pela multiplicação da taxa de transferência de energia (W_{ET}) pelo fator de Boltzmann $\exp \left(- \frac{\Delta}{k_B T} \right)$, considerando a temperatura ambiente. Δ refere-se à diferença de energia entre os níveis doador e aceitador, e k_B é a constante de Boltzmann.

3.5 Cálculo da taxa de emissão radiativa e não radiativa

O cálculo da taxa de decaimento radiativo teórico (A_{rad}) é obtido pela Eq. (17), que consiste na soma de todos os coeficientes de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ [15].

$$A_{rad} = \sum_{J=1}^6 A(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \quad \text{Eq. (17)}$$

Por sua vez, o cálculo da taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}) é obtido pela diferença entre o tempo de vida experimental e a taxa de emissão radiativa, da forma como é demonstrada na Eq. (18):

$$\tau^{-1} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. (18)}$$

sendo τ o tempo de vida, que é determinado experimentalmente através da curva exponencial de decaimento luminescente do nível emissor (5D_0).

3.6 Cálculo da eficiência quântica

O cálculo para obtenção da eficiência quântica de emissão (η) é possível a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo pela soma das taxas de decaimento radiativo e não radiativo. A Eq. (19) descreve essa quantidade [16].

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. (19)}$$

3.7 Cálculo do rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão, dado pela Eq. (20), é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo sobre o número de fótons absorvidos pelos ligantes [16].

$$q = \frac{A_{rad}\eta_{^5D_0}}{\varphi\eta_{S_0}} \quad \text{Eq. (20)}$$

em que $\eta_{^5D_0}$ é a população do nível 5D_0 e η_{S_0} e φ correspondem à população e taxa de absorção do nível singlete S_0 , respectivamente. Os níveis populacionais normalizados, η_j , são obtidos a partir das equações de taxa apropriadas dadas pela Eq. (21), na qual W_{ij} ou W_{ji} representam as taxas de transferência entre os estados i e j , ou j e i .

$$\frac{d\eta_j}{dt} = -\left(\sum_{i \neq j} W_{ji}\right)\eta_j + \sum_{i \neq j} W_{ij}\eta_i \quad \text{Eq.(21)}$$

A população do nível 5D_0 depende da taxa de emissão não radiativa, que ainda não pode ser calculada de forma puramente teoricamente. No entanto, a A_{nrad} pode ser quantificada pela Eq. (18) através da A_{rad} e do tempo de vida experimental (τ).

REFERÊNCIAS

- [1] Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, 2012. 2(1): p. 73-78.
- [2] Lewars, E.G., Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. *Springer*, 2010.
- [3] Freire, R.O., G.B. Rocha, and A.M. Simas, Lanthanide complex coordination polyhedron geometry prediction accuracies of ab initio effective core potential calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 2006, 12(4), 373-389.
- [4] Rodrigues, D. A.; Costa Jr, N.B.; Feire, R. O. Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate to Describe the Geometries of Lanthanide Complexes? *J. Chem. Inf. Model*, 2011, 51 (1), 2011.

- [5] de Andrade, A.V.M., et al., Sparkle Model for the Quantum-Chemical Am1 Calculation of Europium Complexes. *Chemical Physics Letters*, 1994, 227(3), 349-353.
- [6] Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev*, 1962 127, 750.
- [7] Ofelt, G.S.. J. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Chem. Phys*, 1962, 37, 511.
- [8] Freeman, A.J. and J.P. Desclaux, Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Rare-Earth Ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1979, 12(1), 11-21.
- [9] Malta, O.L., et al. Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions between Stark Levels of the Eu³⁺ Ion in Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991. 52(4): p. 587-593.
- [10] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293294, 19–47.
- [11] Malta, O.L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory. *Chemical Physics Letters*, 1982. 87(1): p. 27-29.
- [12] Carnall, W.T., H. Crosswhite, and H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃. *Argonne National Laboratory*, 1977.
- [13] Malta, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. *A theoretical approach, Journal of Luminescence*, 1997, 71 (3), 229–236.
- [14] Silva, F.R.G.E. and O.L. Malta, Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 250(1-2), 427-430.
- [15] Malta, O. L. “Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(42-44), 4770-4776.

[16] Rodrigues, M.O.; Freire, R.O.; Costa Jr., N.B.; Simone, C.A.; Alves Jr., S.; Araújo A.A.S.; Brito-Silva, A.M.; Paz F.A.A; Mesquita, M.E. *“Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂].4H₂O”*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(14), 4204-4212.

4 ESTUDO TEÓRICO DA CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE SISTEMAS CONTENDO ÍONS EURÓPIO TRIVALENTES

Diante dos inúmeros trabalhos que apresentam estudos teórico-experimentais de complexos de európio trivalentes, considerações a respeito das propriedades e dos fatores que influenciam sistemas luminescentes vêm sendo citadas. Para melhor entendimento dos fatores envolvidos no processo de emissão luminescente do íon Eu^{3+} , buscou-se investigar mais detalhadamente as correlações entre as condições que refletem diretamente na luminescência a fim de entender qual o real grau de relevância de cada grandeza no rendimento quântico de luminescência.

4.1 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é investigar possíveis correlações entre as grandezas envolvidas no processo de luminescência de sistemas contendo íons európio trivalentes, avaliando a relevância destas no rendimento quântico de emissão de compostos que possam ser aplicados no desenvolvimento de materiais luminescentes.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Realizar um levantamento bibliográfico em busca de compostos de lantanídeos que disponham estrutura cristalográfica na base de dados CSD e espectros de emissão disponíveis na literatura, preferencialmente com ligantes carboxilatos.
- ✓ Obter as seguintes propriedades espectroscópicas: parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) a partir de cálculos teóricos com o programa LUMPAC para os compostos definidos.
- ✓ Observar os dados obtidos a procura de relações com efeito significativo entre os parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4), taxas de decaimento

radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) por meio da montagem de gráficos e tabelas.

- ✓ Fazer um detalhamento das correlações estudadas apontando sua relevância na luminescência dos sistemas.

4.2 Metodologia

Para explorar os principais aspectos que potencializam a luminescência de um complexo de lantanídeo, a investigação empregada neste trabalho de pesquisa seguiu as seguintes etapas: i) busca de estruturas cristalográficas na base de dados CSD (*Cambridge Structural Database*), (ii) aplicação do LUMPAC para o cálculo dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6), taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q), e por fim iii) análise das correlações entre estas quantidades a fim de buscar um entendimento mais aprofundado acerca dos processos luminescentes em complexos de Eu^{3+} .

A partir da busca no CSD, cinco complexos de identidade molecular semelhante foram escolhidos: $[\text{Eu}_2(1\text{-nafirilcarboxilato})_6\cdot\text{Phen}_2]$ (A), $[\text{Eu}_2(\text{fenoxiacetato})_6(\text{Phen})]\cdot\text{etanol}$ (B), $[\text{Eu}_2(\text{caproato})_6(\text{Phen})_2]$ (C), $[\text{Eu}_2(3\text{-Npropionato})_6(\text{Phen})_2]$ (D) e $[\text{Eu}_2(\text{propionato})_6(\text{Phen})_2]$ (E), sendo Phen= fenantrolina. Os códigos CSD para cada estrutura são VAQWAM[1], ESESIE[2], ZASWUL [3], ATILOF [4] e ATIMAS [4], respectivamente. A representação bidimensional para cada complexo está apresentada na Figura 5. Os espectros de emissão foram obtidos através do contato com os autores correspondente a cada estrutura publicada.

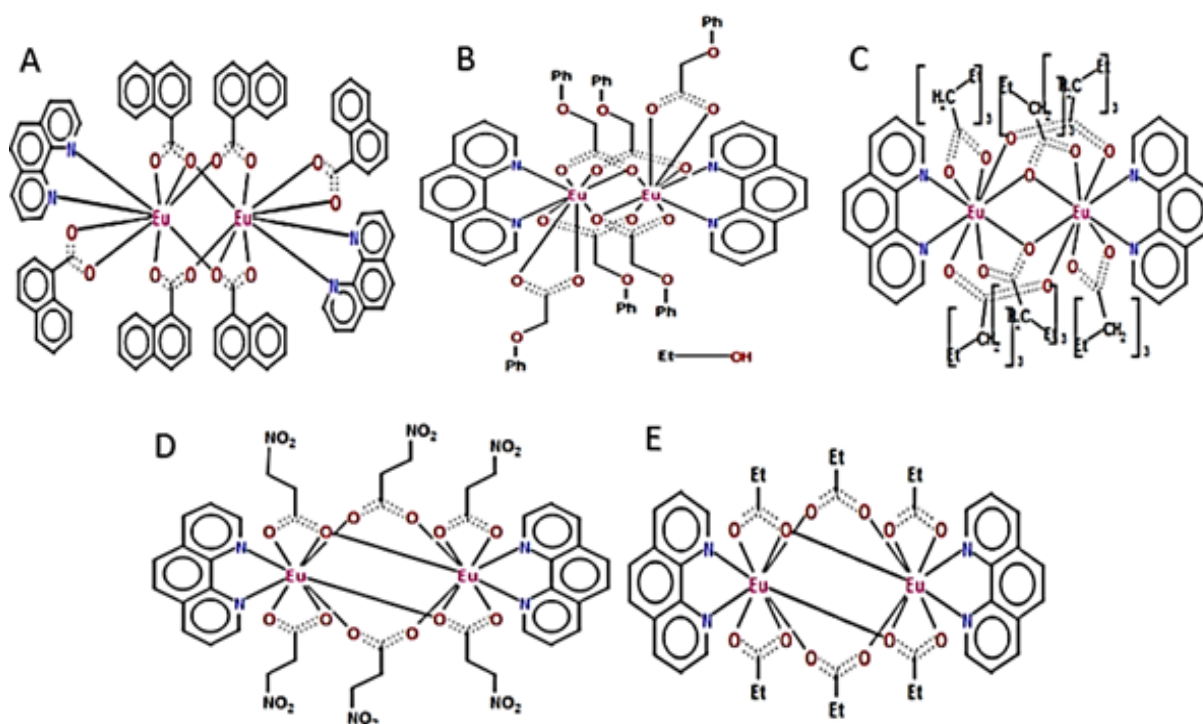
Na etapa seguinte o pacote computacional LUMPAC foi usado para determinar os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , A_{rad} , A_{nrad} , η e q a partir das estruturas cristalográficas. A taxa de transferência de energia ligante-metal foi calculada usando uma abordagem teórica proposta por Malta [5-6] implementada no LUMPAC. A teoria que abrange a metodologia implementada no LUMPAC pode ser encontrada na íntegra na *homepage* do pacote computacional (<http://www.lumpac.pro.br/theory>).

Em seguida, os resultados obtidos no LUMPAC foram analisados em busca por correlações entre as propriedades através de uma variação sistemática. As alterações das propriedades calculadas com o LUMPAC (ver Tabela 4) foram feitas através de um código escrito por nosso grupo de pesquisa usando a linguagem de programação Python.

Tabela 4: Variação sistemática entre as propriedades.

Correlação	Variação
Energia tripleto x Rendimento quântico	16.000 – 25.000 cm^{-1}
R_L do estado tripleto x Rendimento quântico	3 - 12 Å
Taxa de emissão radiativa x Rendimento quântico	200 - 800 s^{-1}
Taxa de emissão não radiativa x Rendimento quântico	50 - 500 s^{-1}

Figura 5: Estruturas dos compostos: (A) $[\text{Eu}_2(1\text{-nafilcarboxilato})_6(\text{phen})_2]$, (B) $[\text{Eu}_2(\text{fenoxiacetato})_6(\text{phen})]\cdot\text{etanol}$, (C) $[\text{Eu}_2(\text{caproato})_6(\text{phen})_2]$, (D) $[\text{Eu}_2(3\text{-npropionato})_6(\text{phen})_2]$ e (E) $[\text{Eu}_2(\text{propionato})_6(\text{phen})_2]$.



4.3 Resultados e discussão

As estruturas evidenciadas na Figura 5 mostram que a diferença estrutural entre os complexos binucleares de európio está na estrutura do ânion carboxilato. Os compostos A e B possuem ligantes volumosos derivados de carboxilatos aromáticos, enquanto que para os complexos C, D e E os grupos carboxilatos são alifáticos [6]. Os diferentes ligantes carboxilatos alteram as propriedades estruturais dos centros de coordenação. Como consequência, propriedades como a densidade eletrônica em torno do íon Eu^{3+} e propriedades associadas a esses fatores como a forma dos espectros de emissão bem como a eficiência da luminescência também são alteradas.

As Tabelas A.1, A.2 e A.3 na seção de anexos apresentam os valores de energia singleto e tripleto, R_L , parâmetros de intensidade, taxas de transferência de energia, eficiência e rendimento quântico calculados com o programa LUMPAC a partir das estruturas cristalográficas disponibilizadas na base de dados CSD e dos espectros de emissão apresentados nos artigos. Estes resultados calculados com o LUMPAC foram usados como ponto de partida para as simulações pretendidas neste trabalho a fim de entender mais profundamente como o rendimento quântico é influenciado por tais propriedades.

Como mostrado na Eq. (20), o rendimento quântico de emissão depende de um conjunto acoplado de equações. Estas equações dependem simultaneamente de todos os parâmetros que serão avaliados. Contudo, analisar o efeito provocado simultaneamente por todos os parâmetros sobre o rendimento é um tanto complicado. Por essa razão, foi pretendido neste primeiro momento o estudo do efeito provocado por apenas uma propriedade por vez, enquanto que as demais propriedades foram fixadas nos valores calculados com o programa LUMPAC. Dessa forma, correlações foram feitas do rendimento quântico de emissão com: i) energia do estado tripleto, ii) R_L do estado tripleto, iii) taxa de emissão radiativa (A_{rad}), e iv) taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}).

4.3.1 Energia do Estado Tripleto x Rendimento Quântico de Emissão

Estudos envolvendo a complexação de ligantes multidentados tais como bipyridina, terpiridina, 1,10-fenantrolina, ácidos carboxílicos aromáticos e β -dicetonas a íons Eu^{3+} têm se tornado cada vez mais comuns [7]. Normalmente, buscam-se ligantes que apresentem energia do estado tripleto ressonantes com os estados excitados do íon lantanídeo, a fim de possibilitar taxas altas de transferência de energia.

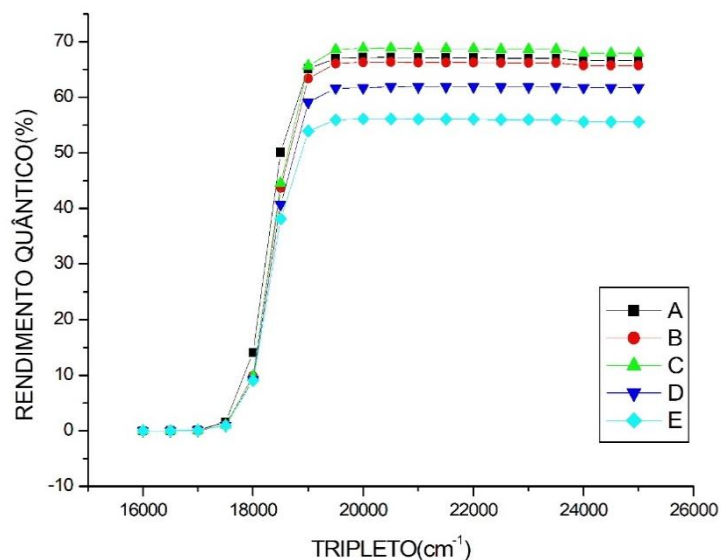
A Figura 6 mostra a dependência do rendimento quântico de emissão com a energia do estado tripleto dos ligantes variando de 16.000cm^{-1} a 25.000cm^{-1} . Para todos os compostos, quando a energia do nível tripleto está abaixo de 18.500cm^{-1} há uma diminuição brusca do rendimento quântico. Contudo, para valores abaixo de 18.000cm^{-1} a diminuição do rendimento é mais brusca ainda, chegando a ser zero quando o nível tripleto está posicionado abaixo de 17.000cm^{-1} . Para situações como essa, o nível tripleto está abaixo da energia do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (situado em aproximadamente 17.290cm^{-1}). Relacionando os valores de R_L às TE, embora as taxas de transferência de energia tenham magnitudes relevantes nestas circunstâncias, estas sempre serão inferiores às taxas de retrotransferência, o que resulta em alta despopulação do estado $^5\text{D}_0$ e por consequência baixos valores de rendimento quântico.

Se a diferença de energia entre o nível tripleto e o nível emissor for muito pequena, a taxa de retrotransferência poderá ser elevada, ou se a energia do nível tripleto estiver bem abaixo do nível do íon a eficiência da transferência de energia diminuirá. Assim o rendimento quântico de emissão para um complexo específico de Eu^{3+} assume uma relação direta com a energia do estado tripleto [8].

Acima de 18.500cm^{-1} o rendimento aumenta sistematicamente até regiões próximas a 20.000cm^{-1} . Nestes casos tem-se um *gap* de energia que propicia elevados valores de taxas de transferência e baixíssimas taxas de retrotransferência. Em energias acima de 20.000cm^{-1} a variação relacionada ao rendimento quântico é muito pequena.

A posição entre os estados excitados do ligante em relação ao íon Eu^{3+} determina qual o mecanismo que será governante: excitação do ligante, cruzamento intersistema e transferência de energia ligante-metal [8,10,11]. Para o íon Eu^{3+} , é esperado que os ligantes coordenados apresentem valores de energia tripleto em torno de 21.000 cm^{-1} [11] para que a transferência de energia ligante-ligante seja o mecanismo dominante. A razão é que os menores níveis de energia excitado do íon estão localizados por volta de 19.020 cm^{-1} ($^5\text{D}_1$) e 17.290 cm^{-1} ($^5\text{D}_0$) [12-13]. Para que este processo seja eficiente, é importante que a energia do nível tripleto esteja situada acima dos níveis de energia do Eu^{3+} a fim de evitar elevadas taxas de retrotransferência de energia, preferencialmente de 2.000 a 3.500 cm^{-1} acima [14]. Em outras palavras, quando o estado tripleto está entre os níveis excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$, pode ocorrer uma transferência direta para o $^5\text{D}_0$.

Figura 6: Variação do rendimento quântico de emissão em função da energia tripleto para os compostos A, B, C, D e E.



4.3.2 R_L do Estado Tripleto x Rendimento Quântico de Emissão

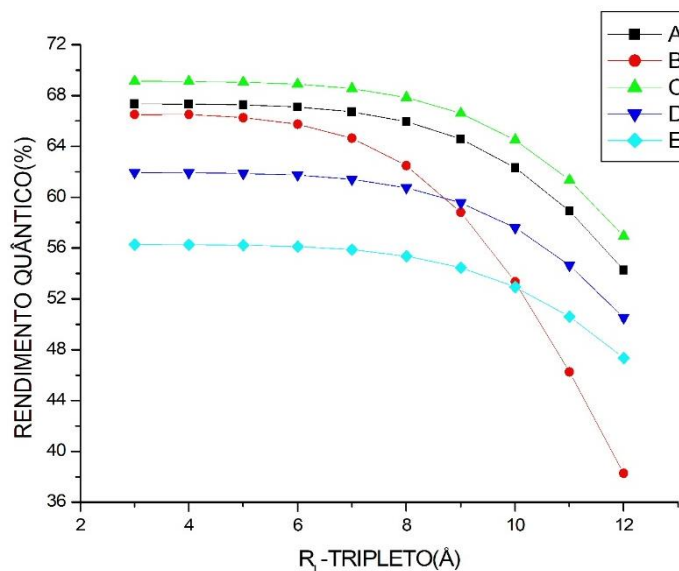
Aliado à energia dos estados excitados, a distância entre o centro doador de energia (ponto médio de densidade de carga do ligante) e o centro aceitador

de energia (íon Eu^{3+}), conhecido como R_L , influencia fortemente os valores de taxas de transferência e por extensão o rendimento quântico de emissão. Para o cálculo do R_L é necessário estimar os coeficientes dos orbitais atômicos do átomo $i(c_i)$, os quais contribuem para a composição do estado do ligante (neste caso, o estado tripleto) [15], ver Eq. (16).

A Figura 7 apresenta a dependência do rendimento quântico de emissão em termos do parâmetro R_L , o qual foi avaliado no intervalo de 3 a 12 Å. Nota-se que à medida que o R_L assume valores maiores que 8 Å há uma redução acentuada do rendimento quântico.

A taxa de transferência de energia é inversamente proporcional ao R_L como mostra as Eqs. (12) e (16). À medida que o valor do R_L aumenta a taxa de transferência de energia diminui, que por sua vez reduz a população do nível 5D_0 do íon, provocando em última instância a redução do rendimento quântico.

Figura 7: Efeito da distância entre o centro doador e aceitador de energia (R_L tripleto) sobre o rendimento quântico dos compostos A, B, C, D e E.



4.3.3 Taxa de Emissão Radiativa (A_{rad}) \times Rendimento Quântico de Emissão

Uma vez que o nível excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} é populado, ocorrem decaimentos tanto na forma de fótons (radiativa) ou de forma não radiativa. A

A_{rad} contempla a soma de todas as taxas de decaimento radiativo do estado excitado 5D_0 para cada um dos multipletos 7F_J , com J variando de 0 a 6 [16].

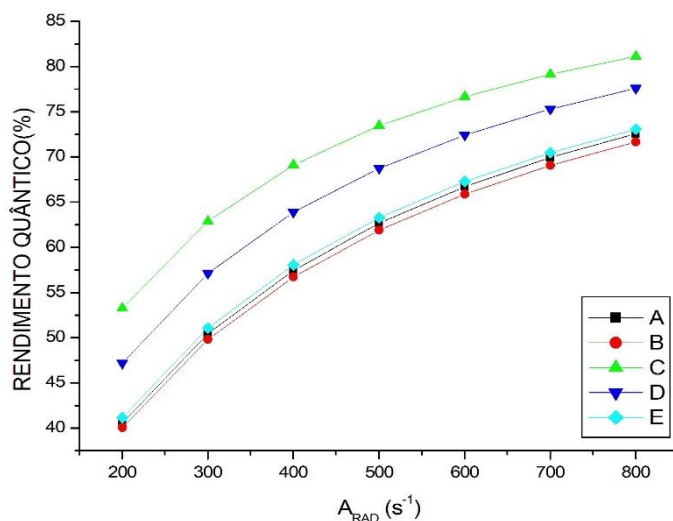
O efeito provocado por variações da taxa A_{rad} no intervalo de 200 a 800 s^{-1} sobre o rendimento quântico dos complexos estudados está mostrado na Figura 8. Nota-se claramente que o rendimento depende fortemente da A_{rad} , esta dependência pode ser vista na Eq. (17). Quanto maior a A_{rad} , maior tende a ser o rendimento quântico.

Por essa razão, a A_{rad} consiste em uma das mais importantes quantidades relacionadas à luminescência de complexos de íons lantanídeos. Contudo, o que é mais relevante, é a relação entre a A_{rad} e A_{nrad} [16-20], conhecida como eficiência quântica de emissão, sendo matematicamente dada pela Eq. (19) já mencionada:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Eq. 19}$$

Um aspecto importante a ser pontuado é que o aumento do rendimento quântico com a A_{rad} mostrado na Figura 8 decorre da A_{nrad} está sendo mantida fixa. Contudo, se os decaimentos radiativos e não radiativo aumentam na mesma proporção é esperado que a eficiência quântica não seja influenciada.

Figura 8: Efeito provocado pela A_{rad} sobre o rendimento quântico de emissão teórico para os compostos A, B, C, D e E.



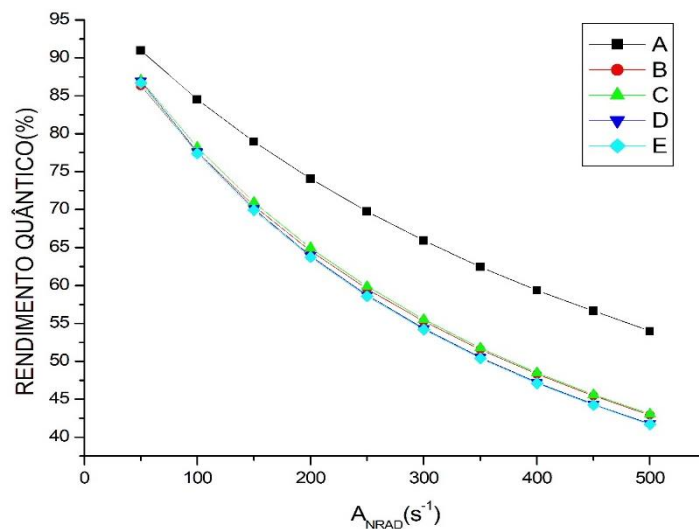
4.3.4 Taxa de Emissão Não Radiativa (A_{nrad}) \times Rendimento Quântico de Emissão

Como já mencionado, o decaimento do nível 5D_0 pode ocorrer via processo radiativo ou não radiativo. A taxa A_{nrad} corresponde à parcela dos processos não radiativos. Até o momento ainda não há uma expressão analítica ou metodologia puramente teórica que permita estimar valores de A_{nrad} . Além disso, todos os decaimentos que não envolvem fótons enquadram-se como não radiativos. Dessa forma, é bastante complicado contemplar todos os eventos de natureza não radiativa. Na prática, a determinação da A_{nrad} é condicionada ao fornecimento do tempo de vida experimental, ver Eq. (18).

A relação entre a A_{nrad} e o rendimento quântico, mantidas todas as demais propriedades calculadas com o LUMPAC fixas, está apresentada na Figura 9. Os Valores de A_{nrad} no intervalo de 50 a 500 s^{-1} foram avaliados. Nota-se que um aumento significativo do rendimento quântico à medida que a A_{nrad} diminui.

A Eq. (19) mostra a dependência da eficiência de emissão com a A_{rad} e A_{nrad} . Altas taxas de emissão não radiativas diminuem a eficiência de luminescência, e o mesmo acontece com o rendimento quântico. A queda dos valores do rendimento quântico com o aumento da A_{nrad} se deve a despopulação do nível 5D_0 na forma não radiativa. Decaimentos de energia por mecanismos não radiativos geram uma perda de energia que poderia ser aproveitada para a luminescência [21].

Figura 9: Relação entre a A_{nrad} e o rendimento quântico para os compostos A, B, C, D e E.



4.4 Conclusões

Diante das simulações e dos cálculos realizados, a análise das informações obtidas a respeito das grandezas luminescentes de cada sistema permitiu a análise de correlação entre essas propriedades. Para os cinco sistemas houve um comportamento similar entre as relações: i) $\text{triplete} \times \text{rendimento quântico}$, ii) $R_L(\text{triplete}) \times \text{rendimento quântico}$, iii) $A_{\text{rad}} \times \text{rendimento quântico}$, e por fim, iv) $A_{\text{nrad}} \times \text{rendimento quântico}$.

Para o primeiro caso notou-se que a energia do nível tripleto quando abaixo de 17.000 cm^{-1} leva a valores de rendimento próximos. Se a energia tripleto for em torno de 20.000 cm^{-1} , valores elevados de rendimento são obtidos, variando pouco até 25.000 cm^{-1} . Para a relação ii) verificou-se que altas distâncias R_L reduzem o rendimento devido à relação inversamente proporcional das taxas de transferência de energia com o R_L .

Para a terceira e quarta relação foi estabelecido que as duas interferem na eficiência da luminescência de maneiras opostas. Enquanto altos valores da A_{rad} contribuem com o aumento da eficiência, o aumento da A_{nrad} diminui a eficiência. Como a A_{rad} corresponde à contribuição do decaimento radiativo, quanto maior a A_{rad} maior foi o rendimento. Por sua vez, a A_{nrad} está associada à despopulação do nível $^5\text{D}_0$ na forma não radiativa, provocando redução da

disponibilidade de energia que pudesse ser perdida na forma de fótons, o que resulta em uma diminuição significativa do rendimento. Portanto, a partir das correlações estabelecidas, conclui-se que as quatro grandezas luminescentes analisadas influenciam diretamente na luminescência de um sistema contendo Eu^{3+} .

REFERÊNCIAS

- [1] Yang, S.P.; Yang, H.; Yu, X.B.; Wang, Z.M.; Mol, J. Synthesis, characterization and luminescence properties of copper(I) complexes containing 2-phenyl-3-(benzylamino)-1,2-dihydroquinazolin-4(3H)-one and triphenyl phosphine as ligands. *Struct.*, 2003, 659, 97.
- [2] Deng, H.; Cai, Y.; Chao, H.; Chen, C.; Jiang, C., Chen, C.; Ji, L.; *Chinese Journal of Chemistry*, 2003, 21, 409.
- [3] Porai-Koshits, M. A.; Antsyshkina, A. S.; Sadikov, G.G.; Lebedeva, E.N.; Korovin, S.S.; Shcholokov, R.N.; Lebedev, V.G.; *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1995, 40, 748.
- [4] Tsaryuk, V.I.; Zhuravlev, K.P.; Vologzhanina, A.V.; Kudryashova, V.A.; Zolin, V.F. Structural regularities and luminescence properties of dimeric europium and terbium carboxylates with 1,10-phenanthroline (C.N. = 9). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 211, 7.
- [5] Malta, O.L., et al. Theoretical Intensities of 4f-4f Transitions between Stark Levels of the Eu^{3+} Ion in Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991. 52(4): p. 587-593.
- [6] Malta, O.L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory. *Chemical Physics Letters*, 1982. 87(1): p. 27-29.
- [7] de Andrade, A.V.M., et al., Sparkle Model for the Quantum-Chemical Am1 Calculation of Europium Complexes. *Chemical Physics Letters*, 1994, 227(3), 349-353.

- [8] Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295, 1–45.
- [9] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M. e Tondello, E., Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(5-6), 487-505.
- [10] Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35 (10), 772–775.
- [11] Freeman, A.J. and J.P. Desclaux, Dirac-Fock Studies of Some Electronic Properties of Rare-Earth Ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1979, 12(1), 11-21.
- [12] Carnall, W.T., H. Crosswhite, and H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃. *Argonne National Laboratory*, 1977.
- [13] Silva, F.R.G.E. and O.L. Malta, Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 250(1-2), 427-430.
- [14] Bünzli, J. G. Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 5058–5063.
- [15] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293294, 19–47.
- [16] Kim J.; Shokova E.; Tafeenko V.; Kovalev V. (CF₃CO)₂O/CF₃SO₃H-mediated synthesis of 1,3-diketones from carboxylic acids and aromatic ketones. *BeilsteinJornal Organic Chemistry*, 2014, 10, 2270–2278.
- [17] Venturini Filho E.; de Sousa Filho P.C.; Serra O. A.; Weber I.T.; Lucena M.A.M.; Luz P.P. New luminescent lanthanide-based coordination compounds:

Synthesis, studies of optical properties and application as marker for gunshot residues. *Journal of Luminescence*, 2018, 202, 89–96.

[18] Khan A. A.; Iftikhar, K.; Mixed-ligand lanthanide complexes: Absorption spectra and hypersensitivity in the complexes of PrIII, NdIIIHoIII and ErIII in non-aqueous solutions. *Polyhedron*, 1997, 16, 4153–4161.

[19] Ilmi Rashid; Iftikhar K. Photophysical properties of Lanthanide(III) 1,1,1-trifluoro-2,4- pentanedione complexes with 2,20-Bipyridyl: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 333,142–155.

[20] Lima, N. B. D.; Dutra, J. D. L.; Gonçalves, S. M. C.; Freire, R. O.; Simas A.M. Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. *Scientific Reports*, 2016, 6, 21204.

[21] Souza, E. R.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. Structural Investigation and Photoluminescent Properties of Gadolinium(III), Europium(III) and Terbium(III) 3-Mercaptopropionate Complexes. *J. Fluoresc*, 2014, 24, 203–211.

5 DESENVOLVIMENTO DE MODELOS TEÓRICOS COMO FERRAMENTA NO *DESIGN* TEÓRICO DE LIGANTES PARA SISTEMAS LUMINESCENTES

Os estudos de ligantes orgânicos coordenados ao íon Eu^{3+} têm crescido consideravelmente. Tais investigações buscam entender a capacidade “antena” desses ligantes na sensibilização do íon Eu^{3+} . Junto a essa abordagem, é determinante levar em consideração os seguintes fatores envolvidos no processo para obtenção de um complexo com alta luminescência: (i) transferência de energia do ligante para o metal, (ii) absorbância molar dos ligantes e (iii) processo de decaimento não radiativo devido a modos vibracionais supressores de luminescência [1-6].

Nessa perspectiva, Marques e colaboradores conduziram uma investigação de um novo complexo β -dicetonato de Eu^{3+} que apresentou uma eficiência quântica de 43,89%. O complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$ foi sintetizado e devidamente caracterizado, em que btfa é o ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e dmbpy a bipyridina dissustituída 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina [6]. O complexo foi aplicado na fabricação de um diodo orgânico emissor de luz (OLED) vermelha devido à sua intensa emissão foto/eletroluminescente. Além disso, uma investigação teórica foi realizada. Através da qual foram investigadas as propriedades espectroscópicas teóricas e experimentais bem como o mecanismo de transferência de energia. O mecanismo de fotoluminescência neste complexo é um processo de luminescência sensibilizada pelo ligante [6].

Partindo da perspectiva de obtenção de sistemas altamente luminescentes, a estratégia de *design* de ligantes que potencializem o efeito antena por meio de ferramentas teóricas é de grande relevância. Assim, o corrente capítulo lida com o desenvolvimento de um modelo semiempírico para o cálculo dos parâmetros intensidade (Ω_λ) e de um modelo para o cálculo da taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) de forma puramente teórica. Os modelos desenvolvidos foram aplicados para explorar o efeito de novos ligantes sobre o rendimento quântico de emissão teórico de seus correspondentes complexos.

5.1 Objetivos

Desenvolver um modelo semiempírico para o cálculo teórico do Ω_λ e outro para o cálculo da A_{nrad} para o complexo matriz [Eu(btfa)₃(dmbpy)] com o intuito de buscar um sistema modificado com rendimento quântico de emissão mais alto do que o correspondente ao complexo matriz.

Como objetivos específicos podem ser destacados:

- ✓ Modelar estruturalmente 60 novos complexos de európio gerados a partir da modificação do ligante btfa do complexo matriz.
- ✓ Calcular os estados excitados de todos os 60 novos complexos gerados.
- ✓ Aplicar os modelos desenvolvidos para o cálculo do rendimento quântico de emissão teórico dos novos complexos.
- ✓ Analisar sistematicamente os resultados a fim de propor um novo complexo com elevada luminescência.

5.2 Metodologia

5.2.1 Estudo teórico das propriedades luminescentes do precursor

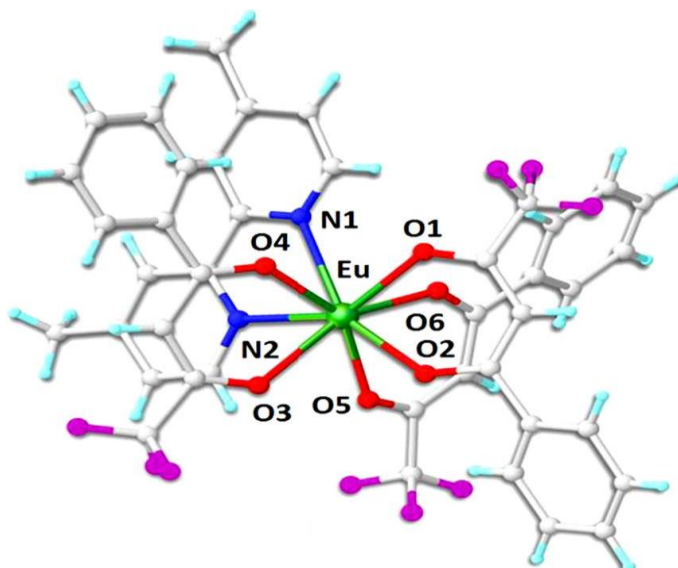
Inicialmente foi realizado o estudo das propriedades luminescentes do “precursor”, o complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)] (Figura 10). A estrutura foi construída utilizando o *software* Hyperchem[7], em que a geometria do estado fundamental foi pré-otimizada com o campo de força clássico MM⁺. Por meio do modelo semiempírico *Sparkle/RM1* [8], implementado no pacote MOPAC2016[9], a geometria MM⁺ foi otimizada à luz da mecânica quântica.

As energias do estado excitado singleto e tripleto do complexo modelado com o modelo *Sparkle/RM1* foram calculadas com o modelo semiempírico *INDO/S-CIS*, implementado no programa ORCA [10]. O MOPAC2016 e o

ORCA foram aplicados com o auxílio de dois módulos do *software* LUMPAC [11].

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$) foram calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt [12, 13] (Seção 3.2). Para determinar as taxas de transferência (TE) e retrotransferência de energia (RTE) foi usado o modelo proposto por Malta [14], ver Seção 3.4. Adotou-se o valor 1,5 para o índice de refração em todos os cálculos.

Figura 10: Estrutura molecular do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$ obtida via cristalografia. **Fonte:** MARQUES, 2017 [6].



Uma vez determinadas as propriedades Ω_λ , TE e RTE, foram então calculados com o LUMPAC: taxa de emissão radiativa (A_{rad}), taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico de emissão (q) do complexo em estudo.

O estudo teórico das propriedades espectroscópicas do complexo matriz foi realizado por Marques e colaboradores em 2017. Na ocasião, houve a necessidade de recorrer a certos dados experimentais (parâmetros de intensidade o tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$) para a determinação do rendimento quântico de emissão teórico do complexo estudado. Contudo, a intenção aqui é, a partir dos dados experimentais citados do complexo matriz, desenvolver

modelos que permitam calcular a A_{rad} e a A_{nrad} para os novos complexos gerados a partir de modificações sistemáticas no complexo matriz.

5.2.2 Desenvolvimento dos modelos semiempíricos para o cálculo das propriedades espectroscópicas

Para contornar a ausência de uma abordagem puramente teórica que permita o cálculo dos parâmetros de intensidade, pois ainda são calculados a partir de um ajuste aos valores experimentais, desenvolver um modelo semiempírico para o cálculo destes parâmetros resolve essa questão. Uma vez calculados os parâmetros de intensidade, a taxa de emissão radiativa é então calculada. Por outro lado, o cálculo da A_{nrad} é feito atualmente a partir do uso do tempo de vida experimental da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, tal como mostra a Eq. (22).

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Eq. (22)}$$

Com o auxílio do modelo da Unicidade QDC [11], buscou-se contornar o problema da dependência com os dados experimentais e assim desenvolver um modelo que permitisse o cálculo teórico dos parâmetros de intensidade. Em adição, também foi desenvolvido um modelo semiempírico para o cálculo puramente teórico da A_{nrad} , tomando o complexo matriz escolhido como referência, viabilizando o *design* teórico de sistemas ainda não sintetizados.

A metodologia referente ao cálculo dos parâmetros de intensidade encontra-se descrita mais profundamente no **Capítulo 3** dessa dissertação, sendo, portanto, tratados aqui somente os aspectos cruciais para entendimento do modelo desenvolvido. A Eq. (2) mostra a dependência do Ω_λ com o parâmetro $B_{\lambda tp}$ [12-13]. A dependência geométrica e química no parâmetro $B_{\lambda tp}$ está nos fatores γ_p^t e Γ_p^t . Esta dependência está descrita nas Eqs. (4) e (5) do **Capítulo 3**.

O fator γ_p^t é o parâmetro de campo ligante de posto ímpar, sendo dependente dos fatores de carga (g), enquanto que o parâmetro Γ_p^t depende das polarizabilidades (α) de cada átomo ligante. As Eqs. (6) e (9), respectivamente, apontadas no **Capítulo 3** descrevem o cálculo destas quantidades.

Um modelo proposto em 2016 por Moura Jr. e colaboradores [16] denominado de Modelo da Sobreposição da Ligação (*Bond Overlap Model*, BOM) traz uma nova abordagem para o cálculo do parâmetro Γ_p^t . Esse modelo distingue duas contribuições para a polarizabilidade: uma devido à região de recobrimento (α^{OP}) e outra intrínseca ao átomo ligante (α'). Segundo o modelo BOM, o parâmetro Γ_p^t é então calculado pela Eq. (23):

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{[(2\beta_i)^{t+1} \alpha_i^{OP} + \alpha'_i]}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{Eq. (23)}$$

Para o cálculo dos fatores de carga (g), presentes na equação do γ_p^t , e das polarizabilidades α^{OP} , foram utilizadas equações analíticas propostas por Malta e colaboradores [17], Eq. (24) e (25), respectivamente.

$$g_i = R_i \sqrt{\frac{k_i}{2\Delta E_i}} \quad \text{Eq. (24)}$$

$$\alpha_i^{OP} = \frac{e^2 R_i^2 \rho_i^2}{2\Delta E_i} \quad \text{Eq. (25)}$$

onde R_i é a distância lantanídeo – i -ésimo átomo ligante, k é a constante de força da ligação, ΔE é a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, e é a carga do elétron e ρ é a integral de recobrimento (módulo) entre o íon lantanídeo e o átomo ligante.

Para o cálculo de ΔE , Carlos e colaboradores [18] propuseram uma forma aproximada, descrita pela Eq. (26):

$$\Delta E_i = \varepsilon \cdot e^{n(R_0/R_i)} \quad \text{Eq. (26)}$$

na qual o índice i está relacionado a cada ligação lantanídeo–átomo ligante, ε trata-se da diferença de energia entre os orbitais 4f e os orbitais de valência do átomo ligante em questão, n é um parâmetro ajustável, R_0 é a menor das distâncias R_i . É importante salientar que para cada tipo de átomo ligado ao íon lantanídeo (O, N, etc.) há um diferente valor de ε .

Para o cálculo de α' foi usada uma transformação linear proposta por Dutra e colaboradores em 2015 [11]. Esta transformação linear associa a polarizabilidade intrínseca ao átomo ligante à sua correspondente superdeslocalizabilidade eletrofílica, a qual é calculada pela seguinte expressão:

$$SE_\mu = 2 \sum_{i'}^{occ.} \sum_p \sum_q \frac{c_{pi'}^\mu c_{qi'}^\mu}{\varepsilon_{i'}} \quad \text{Eq. (27)}$$

em que i' percorre todos os orbitais moleculares ocupados do complexo, p e q percorrem todos os orbitais atômicos do átomo μ , $c_{pi'}^\mu$ e $c_{qi'}^\mu$ são os coeficientes lineares correspondentes.

Com o auxílio da superdeslocalizabilidade, a polarizabilidade intrínseca do átomo ligante (α'_i) é então calculada aproximadamente pela Eq. (28):

$$\alpha'_i = SE_i \cdot D + C \quad \text{Eq. (28)}$$

em que D e C são parâmetros simples, sendo os mesmos para todos os i átomos ligantes de um dado complexo.

Para o desenvolvimento do modelo para o cálculo dos parâmetros de intensidade, as quantidades n , ε' , D e C foram tratadas como parâmetros do modelo. Os parâmetros definidos para o modelo foram determinados de forma a permitir o melhor ajuste possível entre os parâmetros de intensidade experimentais e calculados, tomando como referência apenas o complexo matriz. Estes parâmetros foram obtidos de modo que os fatores de carga e as

polarizabilidades satisfazem aos limites físicos impostos. Para realização das parametrizações foi utilizado o algoritmo de minimização não-linear *Generalized Simulated Annealing* (GSA) [19]. Com o modelo desenvolvido, os parâmetros de intensidade dos novos complexos foram então previstos de forma puramente teórica com uma considerável exatidão.

O cálculo da A_{rad} conta com a contribuição das transições governadas pelos mecanismos de dipolo elétrico forçado (A_{rad}^{ed}) e dipolo magnético (A_{rad}^{md}), sendo dada por $A_{rad} = A_{rad}^{ed,md} = A_{rad}^{ed} + A_{rad}^{md}$. Para o íon európio trivalente pode-se expressar o mecanismo de dipolo elétrico forçado pela Eq. (29) [20]:

$$A_{rad}^{ed} = \frac{32e^2\pi^3\chi}{3\hbar(2J'+1)} \sum_{J=2,4,6} \left(v_{[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]} \right)^3 \Omega_{\lambda=J}^{calc} \left| \left\langle {}^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^7F_J \right\rangle \right|^2 \quad \text{Eq. (29)}$$

Já o mecanismo de dipolo magnético é dado por [21]:

$$A_{rad}^{md} = \frac{32\pi^3n^3 \left(v_{[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]} \right)^3}{3\hbar} S_{md} \quad \text{Eq. (30)}$$

em que e é a carga elementar, $2J'+1$ é a degenerescência do estado inicial, neste caso 5D_0 , e conseqüentemente $J'=0$. $v_{[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}$ nos cálculos teóricos é usualmente considerado como sendo a diferença entre o baricentro de energia dos níveis 5D_0 e 7F_J ($J = 2, 4, 6$), os quais foram determinados por Carnall para os íons lantanídeos trivalentes em complexos fluoretos [21].

A Eq. (29) mostra que a A_{rad} é unicamente dependente dos parâmetros de intensidade calculados. Assim sendo, o desenvolvimento do modelo para o cálculo dos parâmetros de intensidades teóricos possibilita o cálculo da taxa de emissão radiativa.

Uma vez desenvolvido o modelo para o cálculo dos parâmetros de intensidade, a atenção foi voltada para o desenvolvimento do modelo semiempírico para o cálculo da taxa de emissão não radiativa. Para a A_{nr} , a dependência com o tempo de vida experimental do nível emissor 5D_0 torna o seu cálculo de maneira teórica inviável. Como uma estratégia para resolver esta limitação, as equações propostas por van Dijk [22-23], as quais

apresentam uma forma de quantificar a A_{nrad} a partir da A_{rad} , foram usadas. Segundo a abordagem de van Dijk, o cálculo da A_{rad} é dado pela Eq. (31):

$$A_{\text{rad}} = \frac{4|j|^2 (\Delta E')^3}{3h^4 c^3} \quad \text{Eq. (31)}$$

onde j é um elemento de matriz. Por outro lado, a A_{nrad} é dada pela seguinte expressão:

$$A_{\text{nrad}} = \beta_{\text{el}}^{-\alpha \cdot \Delta E'} \quad \text{Eq. (32)}$$

O termo $\Delta E'$ pode ser calculado em função da A_{rad} , como demonstra a forma rearranjada da Eq. (33):

$$\Delta E' = \sqrt[3]{\frac{h^4 c^3}{|j|^2} \cdot \frac{3}{4} A_{\text{rad}}} \quad \text{Eq. (33)}$$

Assim, foi desenvolvido o modelo semiempírico para o cálculo da taxa de emissão não radiativa, ajustando os parâmetros B_{el} e α presentes na Eq.(32), pois o termo β_{el} apresenta certa complexidade quanto ao cálculo e o α é uma constante. O ajuste foi realizado considerando o complexo matriz, e devido a essa característica esse modelo limita o seu uso apenas a sistemas derivados desse sistema.

5.2.3 Novos sistemas propostos

Uma vez determinados os modelos semiempíricos parametrizados, buscou-se por um sistema com eficiência quântica de emissão maior do que aquela obtida para o complexo matriz (43,89%).

Devido a densidade de carga positiva e de seu tamanho pequeno, o íon Eu^{3+} é classificado como ácido de Lewis duro e por isso tende a coordenar-se fortemente a ligantes que possuem sítios doadores altamente eletronegativos, por exemplo: F^- , HO^- , H_2O , NO_3^- , Cl^- [3,5].

Por tratar-se de um sistema multicomponente, os compostos de coordenação contendo o európio trivalente como átomo central, são

constituídos por componentes ativos responsáveis pelas propriedades do complexo, são eles: o cátion metálico, a antena e o sítio de coordenação. Na organização supramolecular desses sistemas, a identidade desses componentes e sua distribuição espacial na estrutura geral são aspectos que requerem atenção no processo de *design* [3].

Em relação à estrutura supramolecular dos complexos, em geral o número de coordenação do íon Eu^{3+} varia de 8 a 10. Os complexos de Eu^{3+} podem ser ocupados por três ligantes aniônicos bidentados e um ou dois ligantes neutros para formar estruturas binárias ou ternárias [4]. Sabe-se que a antena se comporta como sensibilizador do íon európio trivalente, essa unidade pode ser qualquer sistema que se classifique como aromático altamente conjugado ou heteroaromático π . Tal característica do ligante permite uma alta eficiência na absorção de luz e nos processos de cruzamento intersistema e de transferência de energia. Dessa forma, o nível de energia do estado tripleto dos ligantes é um fator crucial na eficiência de um cromóforo [3-5][28-29].

No processo de *design* é de suma importância atentar-se à natureza do ligante ou dos substituintes propostos. Na busca por uma antena que promova sensibilização eficiente, uma abordagem viável é a modificação na estrutura química e conseqüentemente nas propriedades eletrônicas do ligante orgânico [28]. Esse apontamento é justificado pela redução na intensidade da luminescência dos complexos quando os grupos funcionais como OH, CH e NH estão presentes na esfera de coordenação. Esse fenômeno implica em uma considerável despopulação do estado emissor do íon Eu^{3+} por processos de decaimento não radiativo [29].

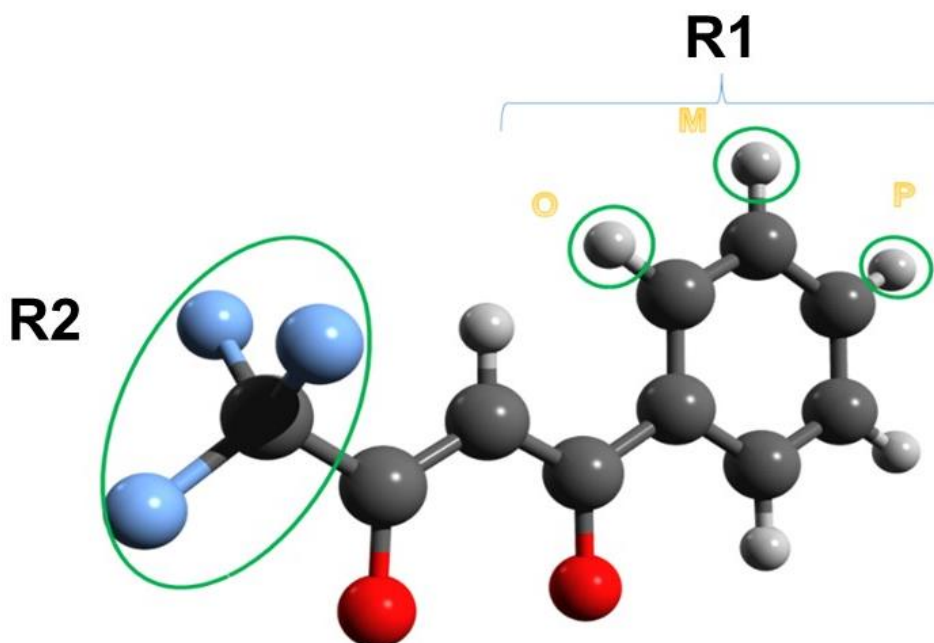
Incorporar grupos funcionais com fortes efeitos de doação e de aceitação eletrônica modifica as características dos compostos. Dessa forma, partindo das propriedades luminescentes do sistema precursor escolhido e da aplicação dos modelos teóricos desenvolvidos nesta pesquisa, foi então realizado o estudo teórico de novos 60 complexos de Eu^{3+} . As modificações propostas foram realizadas adicionando grupos aceptadores e doadores de elétrons nas extremidades do ligante btfa nas posições R1 e R2, como descrito na Tabela 5. Os grupos usados como substituintes na posição R1 (ver Figura 11) foram os grupos fenis modificados com OCH_3 , OH, NHCH_3 e NH_2 nas

posições dirigentes *orto*, *meta* e *para*. Na posição R2 (ver Figura 11) foram usados grupos aceitadores fortes em cadeias lineares (CF_3 , CF_2CF_3 , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ e $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$).

Tabela 5: Grupos substituintes usados nas posições R1 e R2 para gerar as novas estruturas.

Estrutura	R1	Pos.	R2	Estrutura	R1	Pos.	R2
COMP01	OCH_3	M	CF_3	COMP31	NHCH_3	O	CF_3
COMP02	OCH_3	M	CF_2CF_3	COMP32	NHCH_3	O	CF_2CF_3
COMP03	OCH_3	M	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP33	NHCH_3	O	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP04	OCH_3	M	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP34	NHCH_3	O	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP05	OCH_3	M	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP35	NHCH_3	O	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
COMP06	OH	M	CF_3	COMP36	NH_2	O	CF_3
COMP07	OH	M	CF_2CF_3	COMP37	NH_2	O	CF_2CF_3
COMP08	OH	M	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP38	NH_2	O	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP09	OH	M	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP39	NH_2	O	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP10	OH	M	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP40	NH_2	O	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
COMP11	NHCH_3	M	CF_3	COMP41	OCH_3	P	CF_3
COMP12	NHCH_3	M	CF_2CF_3	COMP42	OCH_3	P	CF_2CF_3
COMP13	NHCH_3	M	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP43	OCH_3	P	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP14	NHCH_3	M	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP44	OCH_3	P	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP15	NHCH_3	M	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP45	OCH_3	P	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
COMP16	NH_2	M	CF_3	COMP46	OH	P	CF_3
COMP17	NH_2	M	CF_2CF_3	COMP47	OH	P	CF_2CF_3
COMP18	NH_2	M	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP48	OH	P	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP19	NH_2	M	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP49	OH	P	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP20	NH_2	M	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP50	OH	P	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
COMP21	OCH_3	O	CF_3	COMP51	NHCH_3	P	CF_3
COMP22	OCH_3	O	CF_2CF_3	COMP52	NHCH_3	P	CF_2CF_3
COMP23	OCH_3	O	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP53	NHCH_3	P	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP24	OCH_3	O	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP54	NHCH_3	P	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP25	OCH_3	O	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP55	NHCH_3	P	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$
COMP26	OH	O	CF_3	COMP56	NH_2	P	CF_3
COMP27	OH	O	CF_2CF_3	COMP57	NH_2	P	CF_2CF_3
COMP28	OH	O	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	COMP58	NH_2	P	$(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$
COMP29	OH	O	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	COMP59	NH_2	P	$(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$
COMP30	OH	O	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	COMP60	NH_2	P	$(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$

Figura 11: Posições R1 e R2 dos grupos substituintes no ligante btfa, sendo O = *orto*, M = *meta* e P = *para*.



5.3 Resultados e discussão

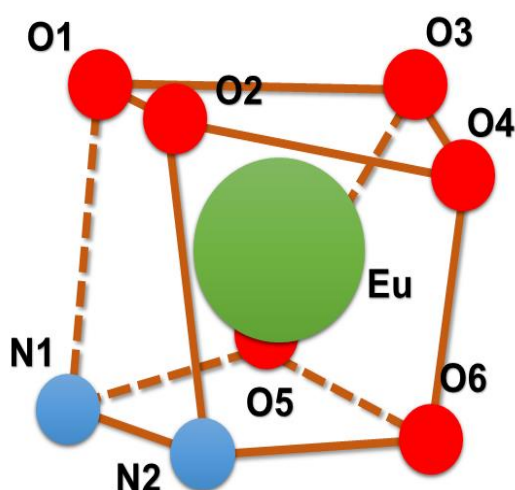
5.3.1 Propriedades luminescentes do “precursor”

As propriedades luminescentes do complexo matriz, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$, foram determinadas com o programa LUMPAC. Por meio do cálculo da geometria do estado fundamental é possível obter informações importantes do complexo. As coordenadas esféricas do poliedro de coordenação apontam uma geometria do tipo antiprisma quadrado distorcido. Nessa geometria, o íon európio trivalente está coordenado a seis oxigênios provenientes dos ligantes do tipo β -dicetona e a dois nitrogênios provenientes da 4,4'-dimetil-2,2'-bipridina, totalizando um número de coordenação igual a oito, como pode ser observado na Figura 12. As coordenadas esféricas do poliedro de coordenação da estrutura otimizada com o modelo *Sparkle/RM1*, o fator de carga (g) e polarizabilidade (α) de cada átomo ligante estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Coordenadas esféricas do poliedro de coordenação, fatores de carga e polarizabilidades do sistema $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$.

Átomo	$R (\text{\AA})$	$\theta (^\circ)$	$\varphi (^\circ)$	g	$\alpha (\text{\AA}^3)$
Eu	0,0000	0,00	0,00	-	-
O	2,3775	65,40	21,44	1,0207	4,6979
O	2,4015	34,99	103,35	1,0145	5,1406
O	2,3791	134,51	326,21	1,0205	0,4624
O	2,4004	132,64	229,51	1,0144	1,1176
O	2,3854	125,11	73,04	1,0155	0,0058
O	2,3854	105,11	144,94	1,0177	0,6090
N	2,5029	57,96	216,20	0,8361	1,3579
N	2,4877	62,14	293,51	0,8371	2,5167

Figura 12: Poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})]$. **Fonte:** MARQUES, 2017 [6].



A partir da geometria otimizada do estado fundamental as energias do estado excitado singlete e tripleto foram obtidas. Essas energias são fundamentais para a determinação das taxas de transferência e retrotransferência de energia entre o ligante e o lantanídeo. A Tabela 7 mostra os valores teóricos das energias singlete e tripleto. Pode-se ainda observar na Tabela 6 o valor do R_L para os estados singlete e tripleto. O R_L é a distância entre o centro doador (ligante) e o centro aceitador de energia (Eu^{3+}).

Tabela 7: Energia dos estados excitados singleto e tripleto e correspondente valor de R_L do sistema $[Eu(btfa)_3(dmbpy)]$.

Energia tripleto (cm^{-1})	R_L tripleto (\AA)	Energia singleto (cm^{-1})	R_L singleto (\AA)
20.258,10	4,8548	37.710,50	4,3851

Uma análise mais detalhada da energia tripleto mostra que o sistema tende a apresentar elevadas taxas de transferência de energia envolvendo esse nível, uma vez que o nível tripleto apresenta boa ressonância de energia com os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 do íon lantanídeo. Valores de estado tripleto do ligante situados acima dos níveis excitados do íon Eu^{3+} (5D_1 e 5D_0) evitam elevadas taxas de retrotransferência de energia, isto é, energias em torno de 21.000 cm^{-1} favorecem rendimento quântico mais elevado [24-27]. A Tabela 8 confirma essa interpretação, dado que os valores de TE são mais altos em comparação aos valores de RTE.

Tabela 8: Taxas de transferência e retrotransferência de energia para os canais de transferência mais relevantes associados ao sistema $[Eu(btfa)_3(dmbpy)]$.

Canal de Transferência de Energia	TE (s^{-1})	RTE (s^{-1})
$S_1 \rightarrow ^5D_4$	$6,82 \times 10^3$	$8,16 \times 10^{-14}$
$T_1 \rightarrow ^5D_1$	$5,45 \times 10^9$	$1,49 \times 10^7$
$T_1 \rightarrow ^5D_0$	$6,49 \times 10^9$	$4,33 \times 10^3$

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para as seguintes propriedades luminescentes: parâmetros de intensidade (Ω_λ), A_{rad} e A_{nrad} , taxas de transferência (TE) e retrotransferência (RTE) de energia, eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q). As propriedades espectroscópicas obtidas teoricamente do sistema precursor foram comparadas com as experimentais obtidas por Marques e colaboradores.

Tabela 9: Valores experimentais e calculados para o composto [Eu(btfa)₃(dmbpy)].

Dados	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)	q (%)
Exp.	12,35	1,28	-	0,97	448,34	537,11	43,89	-
Calc.	12,23	1,53	0,203	-	439,55	581,90	43,03	42,6

De acordo com os valores apresentados na Tabela 9 é possível notar a excelente concordância dos resultados teóricos com os respectivos valores experimentais, dando certa confiabilidade quanto à aplicação das abordagens teóricas para os novos sistemas propostos.

A literatura mostra que complexos de európio com ligantes do tipo β -dicetona podem apresentar um incremento de rendimento quântico quando grupos fortemente doadores e aceitadores de elétrons são adicionados às suas extremidades, em lados opostos [1,2,6]. Valor razoável obtido de rendimento quântico se deve à relação da taxa de emissão radiativa e não radiativa. Deve-se também atribuir importância às taxas de transferência que envolvem o nível tripleto. No entanto, devido ao valor determinado para A_{nrad} ser maior e um pouco menor para A_{rad} a emissão luminescente é menos eficiente, e como consequência o rendimento quântico não alcança valores tão elevados.

5.3.2 Modelo para o cálculo teórico dos parâmetros de intensidade

Após a parametrização do modelo para o cálculo dos parâmetros de intensidade de forma puramente teórica, tomando como referência o complexo matriz, os parâmetros que estão apresentados na Tabela 10 foram obtidos. Os valores de ϵ referem-se aos átomos O e N diretamente coordenados ao íon lantanídeo. Os parâmetros mostrados na Tabela 10 fornecem um erro relativo entre o Ω_2 experimental e calculado de 8,99%, enquanto que para o Ω_4 o erro é de 0%.

Tabela 10: Valores dos parâmetros obtidos no processo de parametrização do modelo.

ϵ_o (a.u.)	ϵ_N (a.u.)	N	D (a.u. $^{-1}\text{\AA}^3$)	C (\AA^3)
0,15231702	9,78527705	1,33626589	0,00101661	1,64192326

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 10, as propriedades que estão apresentadas na Tabela 11 foram obtidas para o complexo matriz.

Tabela 11: Fator de carga, polarizabilidade, superdeslocalizabilidade eletrofílica, constante de força e a distância lantanídeo-átomo ligante para cada átomo do poliedro de coordenação.

g	α^{OP} (\AA^3)	SE (a.u.)	α' (\AA^3)	k (mdyn \AA^{-1})	R (\AA)
1,7689	$6,8310 \times 10^{-3}$	-0,2185	1,6421	2,6420	2,4464
1,7543	$6,7385 \times 10^{-3}$	-0,2177	1,6421	2,5665	2,4555
1,7674	$6,7881 \times 10^{-3}$	-0,4544	1,6424	2,6224	2,4506
1,7537	$6,7243 \times 10^{-3}$	-0,4547	1,6424	2,5597	2,4569
1,7765	$6,7777 \times 10^{-3}$	-0,4325	1,6424	2,6456	2,4516
1,7491	$6,7465 \times 10^{-3}$	-0,4500	1,6424	2,5540	2,4547
0,1933	$9,2225 \times 10^{-5}$	-0,4568	1,6424	1,7836	2,5426
0,1930	$9,2133 \times 10^{-5}$	-0,2836	1,6422	1,7759	2,5433
1,7689	$6,8310 \times 10^{-3}$	-0,2185	1,6421	2,6420	2,4464

Após finalizado o desenvolvimento do modelo semiempírico, as propriedades espectroscópicas das novas estruturas foram calculadas. As 60 estruturas foram então construídas e pré-otimizadas no Hyperchem com o modelo de mecânica molecular MM⁺, e otimizadas no LUMPAC com o modelo *Sparkle*/RM1, implementado no MOPAC2016. Na etapa posterior à otimização das geometrias dos novos complexos propostos, foi realizado o cálculo das constantes de força, que é uma grandeza necessária para o cálculo dos fatores de carga (g), ver Eq. (24).

A aplicação do modelo desenvolvido para as 60 novas estruturas forneceu os parâmetros de intensidade indicados na Tabela 12. Foram verificadas claramente variações em relação ao composto matriz e os 60 sistemas modificados. O Ω_2 do precursor foi igual a $12,23 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e os

resultados para os sistemas propostos variaram entre $9,45 \times 10^{-20}$ e $19,70 \times 10^{-20}$ cm^2 , sendo que para 43 complexos a variação deu-se entre $11,01 \times 10^{-20}$ e $12,90 \times 10^{-20}$ cm^2 . Já o Ω_4 do precursor foi igual a $1,53 \times 10^{-20}$ cm^2 e os resultados variaram entre $1,15 \times 10^{-20}$ e $2,53 \times 10^{-20}$ cm^2 . E por fim, o Ω_6 do precursor foi igual a $0,203 \times 10^{-20}$ cm^2 e os resultados variaram entre $0,092 \times 10^{-20}$ e $0,768 \times 10^{-20}$ cm^2 para os novos sistemas.

Tabela 12: Parâmetros de intensidade obtidos para os 60 sistemas propostos.

Estrutura	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Estrutura	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm^2)
COMP01	11,44	1,51	0,122	COMP31	19,51	2,33	0,605
COMP02	11,40	1,54	0,103	COMP32	19,70	2,33	0,629
COMP03	11,30	1,53	0,098	COMP33	17,43	2,14	0,625
COMP04	11,93	1,56	0,135	COMP34	17,04	2,10	0,585
COMP05	11,15	1,49	0,098	COMP35	18,81	2,44	0,768
COMP06	15,39	1,73	0,543	COMP36	15,09	1,76	0,485
COMP07	13,49	1,50	0,430	COMP37	10,75	1,43	0,162
COMP08	10,78	1,41	0,111	COMP38	10,99	1,57	0,108
COMP09	10,85	1,38	0,125	COMP39	12,33	1,57	0,349
COMP10	10,63	1,42	0,096	COMP40	11,40	1,42	0,185
COMP11	11,14	1,50	0,129	COMP41	11,11	1,52	0,115
COMP12	13,28	1,51	0,425	COMP42	11,86	1,21	0,318
COMP13	11,31	1,47	0,119	COMP43	11,04	1,30	0,265
COMP14	9,45	1,28	0,092	COMP44	11,56	1,54	0,107
COMP15	10,89	1,42	0,119	COMP45	11,30	1,57	0,103
COMP16	10,58	1,41	0,111	COMP46	14,38	1,53	0,467
COMP17	13,86	1,60	0,416	COMP47	12,36	1,25	0,383
COMP18	11,19	1,47	0,128	COMP48	10,95	1,15	0,270
COMP19	11,16	1,43	0,144	COMP49	11,29	1,50	0,121
COMP20	11,01	1,48	0,093	COMP50	11,16	1,51	0,120
COMP21	17,80	1,97	0,506	COMP51	12,12	1,67	0,181
COMP22	16,49	1,87	0,463	COMP52	11,10	1,17	0,263
COMP23	15,20	1,73	0,460	COMP53	11,88	1,64	0,156
COMP24	16,07	1,84	0,459	COMP54	12,00	1,63	0,18
COMP25	16,25	1,87	0,472	COMP55	12,16	1,73	0,136
COMP26	10,34	1,42	0,111	COMP56	12,35	1,70	0,204
COMP27	11,40	1,23	0,194	COMP57	12,59	1,28	0,318
COMP28	11,71	1,26	0,255	COMP58	11,87	1,62	0,172
COMP29	10,98	1,20	0,221	COMP59	11,62	1,54	0,169
COMP30	12,36	1,33	0,271	COMP60	11,43	1,61	0,127

5.3.3 Modelo para o cálculo puramente teórico da A_{nrad} .

Após a parametrização do modelo para o cálculo puramente teórico da A_{nrad} , os valores dos parâmetros B_{el} e α encontrados que forneceram a melhor

concordância entre a A_{nrad} obtida com o modelo frente ao valor experimental do complexo matriz, foram, respectivamente, $0,0032278121 \text{ s}^{-1}$ e $1,7066837065 \text{ J}^{-1}$. O erro relativo entre a A_{nrad} teórica e experimental foi de 0,48%. Com a aplicação do modelo foram obtidos os valores de A_{nrad} apontados na Tabela 13.

É possível verificar através dessa comparação que os resultados obtidos apresentam variações significativas em relação aos valores do complexo matriz. A A_{rad} do sistema precursor foi igual a $439,55 \text{ s}^{-1}$ e os resultados para os 60 sistemas propostos variaram entre $352,26$ e $676,17 \text{ s}^{-1}$. Já para a A_{nrad} do sistema precursor o valor foi igual a $581,90 \text{ s}^{-1}$ e os resultados para os sistemas propostos variaram entre $327,59$ e $770,55 \text{ s}^{-1}$.

A partir da A_{rad} e da A_{nrad} calculadas para cada novo sistema com os modelos desenvolvidos, foi possível calcular o correspondente tempo de vida teórico usando a Eq. (18). O τ experimental do sistema precursor foi igual a $0,979 \text{ ms}$ e os resultados variaram entre $0,8906$ e $1,0129 \text{ ms}$. Nota-se, pelos dados apresentados, que a modificação na estrutura do ligante proporcionou resultados interessantes, dessa maneira se tornou necessário realizar uma análise cuidadosa da interferência estrutural.

Tabela 13: Taxa de emissão radiativa e não radiativa, e tempo de vida teórico para cada sistema proposto.

Sistema	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	Sistema	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)
COMP01	415,48	605,97	0,9790	COMP31	670,46	331,55	0,9980
COMP02	414,72	633,06	0,9544	COMP32	676,17	327,54	0,9963
COMP03	411,57	638,96	0,9519	COMP33	605,18	383,94	1,0110
COMP04	430,96	603,27	0,9669	COMP34	592,83	395,21	1,0121
COMP05	406,46	648,84	0,9476	COMP35	651,26	336,01	1,0129
COMP06	537,68	452,03	1,0104	COMP36	529,09	461,99	1,0090
COMP07	477,09	529,65	0,9933	COMP37	393,60	674,78	0,9360
COMP08	394,15	673,65	0,9365	COMP38	402,88	655,77	0,9446
COMP09	395,81	670,40	0,9379	COMP39	443,29	582,15	0,9752
COMP10	389,80	682,82	0,9323	COMP40	412,95	636,37	0,9530
COMP11	406,34	649,07	0,9475	COMP41	405,73	650,35	0,9469
COMP12	470,94	538,65	0,9905	COMP42	423,69	616,35	0,9615
COMP13	410,97	640,11	0,9514	COMP43	400,42	660,82	0,9423
COMP14	352,26	770,58	0,8906	COMP44	419,55	623,86	0,9584
COMP15	397,61	666,56	0,9397	COMP45	412,18	637,69	0,9525
COMP16	388,15	686,42	0,9396	COMP46	504,28	492,53	1,0032
COMP17	489,70	511,90	0,9984	COMP47	439,35	588,71	0,9727
COMP18	407,38	647,03	0,9484	COMP48	395,44	6711,1	0,9376
COMP19	405,88	649,86	0,9472	COMP49	410,83	640,36	0,9513
COMP20	402,10	657,56	0,9437	COMP50	407,08	647,44	0,9483
COMP21	613,60	376,59	1,0099	COMP51	438,36	590,55	0,9719
COMP22	572,74	414,62	1,0128	COMP52	400,24	661,45	0,9419
COMP23	531,91	458,68	1,0095	COMP53	430,69	603,76	0,9667
COMP24	559,69	427,97	1,0125	COMP54	434,15	597,62	0,9692
COMP25	565,55	421,91	1,0127	COMP55	440,44	586,89	0,9734
COMP26	381,10	701,97	0,9233	COMP56	445,73	578,12	0,9767
COMP27	410,09	641,66	0,9508	COMP57	446,66	576,57	0,9773
COMP28	419,90	623,39	0,9585	COMP58	430,09	604,89	0,9662
COMP29	397,06	667,68	0,9392	COMP59	421,38	620,40	0,9599
COMP30	440,48	586,85	0,9734	COMP60	416,71	629,21	0,9561

5.3.4 Design de um sistema com elevada luminescência.

Os valores de eficiência quântica e rendimento quântico para cada um dos 60 novos compostos estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de eficiência quântica e rendimento quântico obtidos para os 60 sistemas propostos.

Sistema	η (%)	q (%)	Sistema	η (%)	q (%)
COMP01	40,68	40,27	COMP31	66,91	65,85
COMP02	39,58	39,19	COMP32	67,37	66,62
COMP03	39,18	38,79	COMP33	61,18	60,57
COMP04	41,67	41,26	COMP34	60,00	59,70
COMP05	38,52	38,13	COMP35	65,97	65,31
COMP06	54,33	53,78	COMP36	53,99	52,85
COMP07	47,39	46,92	COMP37	36,84	36,47
COMP08	36,91	36,55	COMP38	38,06	37,68
COMP09	37,12	36,76	COMP39	43,23	42,80
COMP10	36,34	35,98	COMP40	39,35	38,96
COMP11	38,50	38,12	COMP41	38,42	38,02
COMP12	46,65	46,18	COMP42	40,74	40,33
COMP13	39,10	38,71	COMP43	37,73	37,36
COMP14	31,37	31,06	COMP44	40,21	39,81
COMP15	37,36	36,99	COMP45	39,26	38,87
COMP16	36,12	35,75	COMP46	50,59	50,08
COMP17	48,89	48,41	COMP47	42,74	42,30
COMP18	38,64	48,25	COMP48	37,08	36,71
COMP19	38,45	38,06	COMP49	39,08	38,69
COMP20	37,95	37,57	COMP50	38,60	38,22
COMP21	61,97	61,35	COMP51	42,60	42,16
COMP22	58,01	57,42	COMP52	37,70	37,28
COMP23	53,70	53,16	COMP53	41,63	41,22
COMP24	56,67	56,11	COMP54	42,08	41,66
COMP25	57,27	56,71	COMP55	42,87	42,45
COMP26	35,19	34,80	COMP56	43,53	43,06
COMP27	38,99	38,99	COMP57	43,65	43,17
COMP28	40,25	39,85	COMP58	41,56	41,08
COMP29	37,29	36,92	COMP59	40,45	40,04
COMP30	42,88	42,45	COMP60	39,84	39,45

De acordo com a definição de eficiência quântica e rendimento quântico, estas duas quantidades devem apresentar valores muito similares quando o estado 5D_0 do íon Eu^{3+} encontra-se altamente populado, como é demonstrado na Tabela 14. Assim, a discussão será tratada em função do rendimento quântico. Para os 60 sistemas, valores entre 31,06 e 66,62% foram obtidos, enquanto que para o complexo matriz o rendimento quântico teórico foi de 42,60%. Para maior exploração desses resultados, os sistemas com os dez maiores (Tabela 15) e os dez menores (Tabela 16) valores de rendimento quântico teórico estão evidenciados, em ordem decrescente, com o intuito de analisar os fatores que foram mais relevantes para esses resultados.

Tabela 15: Sistemas que apresentam os dez maiores valores de rendimento quântico de emissão.

Estrutura	Rendimento quântico (%)
COMP32	66,62
COMP31	65,85
COMP35	65,31
COMP21	61,35
COMP33	60,57
COMP34	59,70
COMP22	57,42
COMP25	56,71
COMP24	56,11
COMP36	52,85

Tabela 16: Sistemas que apresentam os dez menores valores de rendimento quântico de emissão.

Estrutura	Rendimento quântico (%)
COMP38	37,68
COMP43	37,36
COMP52	37,28
COMP29	36,92
COMP09	36,76
COMP48	36,71
COMP37	36,47
COMP16	35,75
COMP26	34,80
COMP14	31,06

Os resultados apontaram que as dez estruturas que obtiveram os mais elevados valores de rendimento quântico (Tabela 15) possuem os pares substituintes: $\text{NHCH}_3\text{--CF}_2\text{CF}_3$, $\text{NHCH}_3\text{--CF}_3$, $\text{NHCH}_3\text{--(CF}_2)_4\text{CF}_3$, $\text{OCH}_3\text{--CF}_3$, $\text{NHCH}_3\text{--(CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{NHCH}_3\text{--(CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{OCH}_3\text{--CF}_2\text{CF}_3$, $\text{OCH}_3\text{--(CF}_2)_4\text{CF}_3$, $\text{OCH}_3\text{--(CF}_2)_3\text{CF}_3$ e $\text{NH}_2\text{--CF}_3$, respectivamente, nas posições R1 e R2. Esses compostos possuem grupos doadores de densidade eletrônica no anel aromático na posição *orto* e fortes grupos aceptadores de densidade eletrônica em R2.

Fazendo uma avaliação das propriedades luminescentes de maneira análoga para os compostos que apresentaram os dez valores mais baixos de rendimento quântico, nota-se que o par de substituintes R1–R2 para esses compostos foram: $\text{NH}_2\text{--(CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{OCH}_3\text{--(CF}_2)_3$, $\text{NHCH}_3\text{--(CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{OH--(CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{OH--(CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{NH}_2\text{--CF}_2\text{CF}_3$, $\text{NH}_2\text{--CF}_3$, OH--CF_3 , $\text{NHCH}_3\text{--(CF}_2)_2\text{CF}_3$.

No geral, os resultados apontam aumento do rendimento de emissão dos complexos contendo o íon Eu^{3+} de maneira significativa quando as ligações CH (alta energia de vibração) são substituídas por ligações CF (baixa energia de oscilação) em R2, em decorrência da remoção dos modos supressores de luminescência, reduzindo a taxa de decaimento não radiativo [30-31]. Para a posição R1, deve-se avaliar o efeito da capacidade de doação eletrônica dos substituintes, além da posição *orto* no grupo fenil. A troca do substituinte aceitador de elétrons por um substituinte doador mostrou melhora no rendimento quântico do complexo, assim o par de substituintes doador-aceitador mais adequado foi $\text{NHCH}_3\text{--C}_2\text{F}_5$.

Foi observado que para os compostos com rendimentos mais elevados o estado tripleto dos ligantes encontra-se na faixa de 19.316,00 e 21.151,60 cm^{-1} (Tabela 17), destoando pouco em relação ao nível tripleto do complexo matriz (20.258,10 cm^{-1}). Esse fator torna o processo de transferência de energia eficiente, visto que a energia tripleto está situada no mínimo 2.000 cm^{-1} acima dos níveis de energia do Eu^{3+} , evitando elevadas taxas de retrotransferência [27]. Também é verificado que para esses sistemas o nível tripleto possibilita taxas de transferências de energia para os níveis emissores $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ muito maiores que as taxas retrotransferência correspondentes, favorecendo a população energética do nível emissor do lantanídeo.

Tabela 17: Taxa de transferência e retrotransferência de energia, R_L e energia dos estados singleto e tripleto para os 10 compostos de maior rendimento de emissão e para os 10 de menor rendimento de emissão.

Estrutura	Canal	TE(s ⁻¹)	RTE (s ⁻¹)	R_L (Å) (Singleto)	R_L (Å) (Tripleto)	Singleto (cm ⁻¹)	Tripleto (cm ⁻¹)
COMP9	S ₁ → ⁵ D ₄	5,22x10 ⁻²	2,71x10 ⁻¹⁶	5,2021	4,2983	36.364,80	21.036,80
	T ₁ → ⁵ D ₁	7,51x10 ⁹	4,89x10 ⁶				
	T ₁ → ⁵ D ₀	7,50x10 ⁹	1,19x10 ²				
COMP14	S ₁ → ⁵ D ₄	2,02x10 ³	1,04x10 ⁻¹⁴	4,4224	4,3114	36.365,40	20.993,50
	T ₁ → ⁵ D ₁	7,51x10 ⁹	6,02x10 ⁶				
	T ₁ → ⁵ D ₀	7,56x10 ⁹	1,48x10 ³				
COMP16	S ₁ → ⁵ D ₄	7,04x10 ⁻²	6,06x10 ⁻¹⁶	5,0252	4,9424	36.259,50	20.245,50
	T ₁ → ⁵ D ₁	5,08x10 ⁹	5,08x10 ⁵				
	T ₁ → ⁵ D ₀	6,07x10 ⁹	6,07x10 ²				
COMP21	S ₁ → ⁵ D ₄	1,68x10 ⁴	2,90x10 ⁻¹¹	4,9700	5,0492	34.673,40	20.129,00
	T ₁ → ⁵ D ₁	4,75x10 ⁹	2,41x10 ⁵				
	T ₁ → ⁵ D ₀	5,83x10 ⁹	7,22x10 ²				
COMP22	S ₁ → ⁵ D ₄	1,97x10 ⁴	3,16x10 ⁻¹¹	4,8015	5,0845	34.689,20	19.968,30
	T ₁ → ⁵ D ₁	4,72x10 ⁹	5,17x10 ⁵				
	T ₁ → ⁵ D ₀	6,00x10 ⁹	1,61x10 ²				
COMP24	S ₁ → ⁵ D ₄	1,39x10 ⁴	6,31x10 ⁻¹²	4,8795	5,0703	34.952,20	20.849,00
	T ₁ → ⁵ D ₁	4,07x10 ⁹	6,52x10 ⁵				
	T ₁ → ⁵ D ₀	4,24x10 ⁹	1,66x10 ²				
COMP25	S ₁ → ⁵ D ₄	1,14x10 ⁴	2,92x10 ⁻¹²	4,9526	5,1505	35.072,30	20.758,20
	T ₁ → ⁵ D ₁	3,90x10 ⁹	9,67x10 ⁵				
	T ₁ → ⁵ D ₀	4,15x10 ⁹	2,51x10 ²				
COMP26	S ₁ → ⁵ D ₄	2,19x10 ³	4,38x10 ⁻¹³	5,0783	5,0051	35.123,40	20.758,20
	T ₁ → ⁵ D ₁	5,20x10 ⁹	2,69x10 ⁸				
	T ₁ → ⁵ D ₀	7,12x10 ⁹	9,01x10 ⁴				
COMP29	S ₁ → ⁵ D ₄	7,61x10 ⁴	1,71x10 ⁻⁷	4,4241	4,9855	33.178,70	20.442,50
	T ₁ → ⁵ D ₁	4,74x10 ⁹	5,34x10 ⁶				
	T ₁ → ⁵ D ₀	5,42x10 ⁹	1,49x10 ³				
COMP31	S ₁ → ⁵ D ₄	1,65x10 ⁴	2,77x10 ⁻¹¹	5,0419	5,0360	34.680,00	19.316,00
	T ₁ → ⁵ D ₁	5,17x10 ⁹	1,29x10 ⁹				
	T ₁ → ⁵ D ₀	7,63x10 ⁹	4,66x10 ⁵				
COMP32	S ₁ → ⁵ D ₄	1,37x10 ⁴	1,37x10 ⁻¹¹	5,1382	5,0420	34.787,90	19.658,10
	T ₁ → ⁵ D ₁	5,04x10 ⁹	2,44x10 ⁹				

	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$6,88 \times 10^9$	$8,16 \times 10^5$				
COMP33	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,26 \times 10^4$	$4,13 \times 10^{-11}$	5,0712	5,2820	35.019,90	20.312,90
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,85 \times 10^9$	$8,08 \times 10^9$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,53 \times 10^9$	$2,32 \times 10^5$				
COMP34	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,31 \times 10^4$	$3,32 \times 10^{-12}$	4,9559	5,2428	35.073,50	20.548,70
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,80 \times 10^9$	$2,57 \times 10^6$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,24 \times 10^9$	$7,01 \times 10^5$				
COMP35	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$2,23 \times 10^5$	$3,72 \times 10^{-6}$	4,5037	5,2697	32.760,20	20.426,10
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,81 \times 10^9$	$4,65 \times 10^6$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,37 \times 10^9$	$1,30 \times 10^3$				
COMP36	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,32 \times 10^5$	$1,92 \times 10^{-6}$	4,6259	4,9764	32.788,50	20.039,60
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$5,10 \times 10^9$	$3,96 \times 10^7$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$6,38 \times 10^9$	$1,21 \times 10^4$				
COMP37	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,64 \times 10^3$	$1,18 \times 10^{-14}$	5,0377	5,1673	35.816,60	20.312,90
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$4,21 \times 10^9$	$8,82 \times 10^6$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,95 \times 10^9$	$2,54 \times 10^3$				
COMP38	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$9,56 \times 10^2$	$2,44 \times 10^{-15}$	5,0432	5,2225	36.032,30	20.638,00
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,79 \times 10^9$	$1,67 \times 10^6$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,14 \times 10^9$	$4,47 \times 10^2$				
COMP43	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$4,39 \times 10^3$	$8,90 \times 10^{-13}$	5,0873	5,1662	35.120,30	20.402,20
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$4,15 \times 10^9$	$5,67 \times 10^6$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$4,78 \times 10^9$	$1,60 \times 10^3$				
COMP48	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$9,52 \times 10^3$	$1,09 \times 10^{-11}$	4,9859	5,4019	34.758,60	20.788,50
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$3,20 \times 10^9$	$6,86 \times 10^7$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$3,38 \times 10^9$	$1,77 \times 10^2$				
COMP52	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$3,63 \times 10^3$	$5,01 \times 10^{-13}$	5,3470	5,1541	35.200,60	19.630,80
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$4,63 \times 10^9$	$2,56 \times 10^8$				
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$6,35 \times 10^9$	$8,59 \times 10^4$				

Nas Figuras 13 e 14 são apresentadas as relações entre A_{rad} vs. rendimento quântico e entre A_{nrad} vs. rendimento quântico para os compostos que apresentaram os dez mais elevados rendimentos quântico e os dez menores. Nota-se claramente que altos valores de A_{rad} e baixos valores de A_{nrad} contribuem para um rendimento quântico elevado, justamente como mostra a Figura 13 e o oposto pode ser observado na Figura 14.

Figura 13: Relação entre o A_{rad} e rendimento quântico para os compostos com os 10 rendimentos maiores.

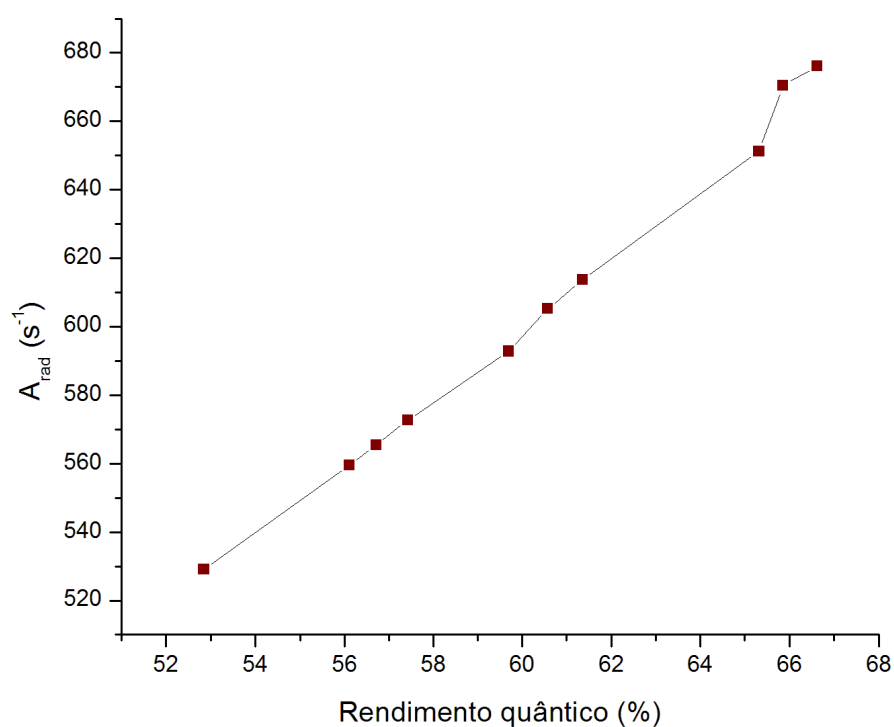
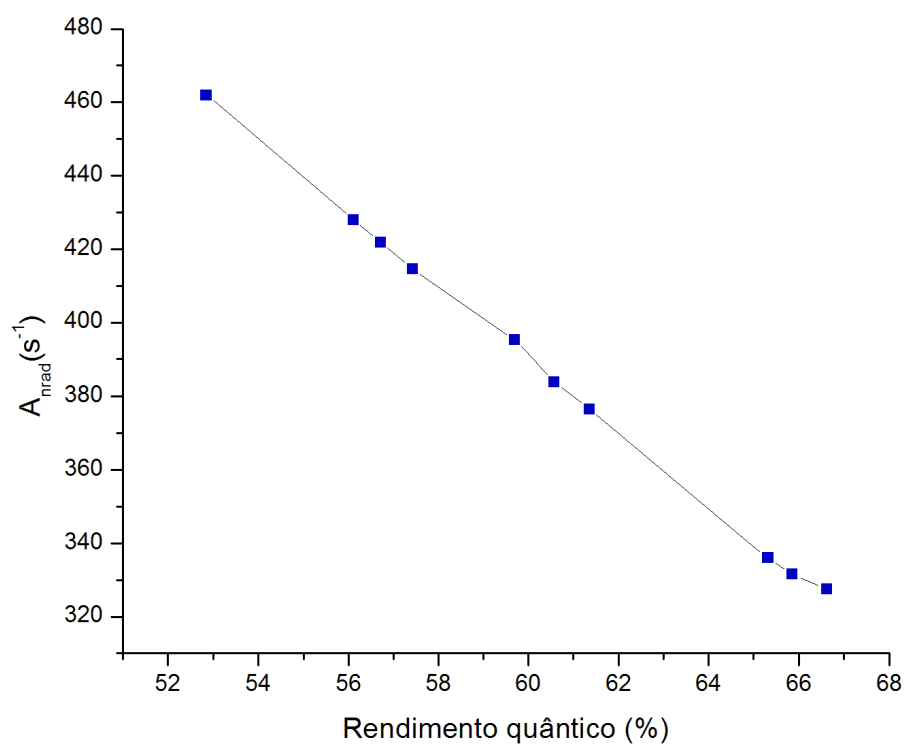


Figura 14: Relação entre a A_{nrad} e o rendimento quântico para os compostos com os 10 maiores valores de rendimento quântico de emissão.



Analisando os dados dispostos nas Tabelas 12-17, nota-se que a presença de grupos doadores em R1 e de grupos fortemente aceitadores em R2, na posição *orto*, elevaram consideravelmente os parâmetros de intensidade. O melhor resultado de $19,70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $2,33 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para Ω_2 e Ω_4 , respectivamente, encontrado para o COMP32, correspondendo a um aumento de 61,08% no valor de Ω_2 . O parâmetro Ω_2 é sensível ao ambiente local em torno do íon, isto é, o aumento no valor dessa propriedade implica dizer que há diminuição da simetria local do complexo [11].

Altos valores para os parâmetros Ω_2 e Ω_4 favorecem A_{rad} elevadas. Assim, sendo a taxa de emissão radiativa elevada somada à taxa de emissão não radiativa relativamente baixa, sistemas com alta eficiência quântica são obtidos. Outro fator de grande relevância se deve ao fato de que essas propriedades estão aliadas com altas TEE e baixas RTE associadas aos canais de transferência de energia $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_0$. Dessa forma, o COMP37 foi aquele que apresentou a melhor combinação de propriedades espectroscópicas, exibindo um elevado rendimento quântico de emissão (66,62%).

Para os compostos destacados na Tabela 17, no geral, é observado uma redução considerável das taxas de transferência de energia envolvendo os níveis excitados 5D_1 e 5D_0 e um aumento das taxas de retrotransferência, contribuindo para a despopulação energética destes níveis. Em relação aos parâmetros de intensidade, a Tabela 12 indica que os dez compostos que resultaram em rendimentos quânticos menores possuem Ω_2 menores em relação ao composto precursor. Por exemplo, o composto COMP14 apresentou Ω_2 igual a $9,45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Uma redução dos parâmetros de intensidade implica diretamente na diminuição da taxa de emissão radiativa (ver Tabela 13). A diminuição significativa da A_{rad} em associação à elevação da A_{nrad} faz com que o luminóforo sofra uma redução da eficiência quântica, com consequente diminuição do rendimento quântico de emissão, como verificado para o COMP14. Esse efeito pode ser melhor observado através da Figura 14.

5.4 Conclusões

Diante da proposta apresentada, o LUMPAC, o modelo QDc e algoritmo GSAmostraram ser poderosas ferramentas, viabilizando o estudo das propriedades luminescentes das novas estruturas, o que possibilitou o processo de *design*. Os modelos semiempíricos parametrizados para a determinação dos parâmetros de intensidade e para a taxa de emissão não radiativa permitiu que o estudo fosse realizado de forma independente dos dados experimentais.

A viabilização do processo de *design* teórico, apartir de modificações nas extremidades do ligante btfa com os grupos NHCH_3 e C_2F_5 , permitiu chegar a um resultado satisfatório para o COMP32. Portanto, o objetivo de projetar um sistema com rendimento quântico maior do aquele obtido para o complexo matriz foi alcançado, dado que um novo complexo de Eu^{3+} com rendimento quântico de emissão teórico de 66,6% foi obtido.

REFERÊNCIAS

- [1] Zaharieva, J.; Milanova, M.; Todorovsky, D. Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates-morphology and fluorescent properties. *Applied Surface Science*, 2011, 257 (15), .6858-6866.
- [2] Knyazeva A. A.; Dzhabarova V. I.; Lapaevb D. V.; Lobkovb V. S.; Haasec W.; Galyametdinova Yu. G. New Nematogenic β -Diketones for Synthesis of Lanthanidomesogens. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, 80 (4), 756–760.
- [3] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelletti, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M. e Tondello, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(5-6), 487-505.
- [4] Xu, H.; Sun, Q.; Zhongfu An, Z.; Ying Wei, Y.; Liu, X. Electroluminescence from europium (III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293–294, 228–249.

- [5] Bünzli, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 293294, 19–47.
- [6] Marques, L. F.; Santos, H. P.; D'Oliveira, K. A.; Botezine, N. P.; Freitas, M. C. R.; Freire, R. O.; Dutra, J. D. L.; Martins, J. S.; Legnani, C.; Quirino, W. G.; Machado, F. C. New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 458, 28–38.
- [7] Hypercube, I., HyperChemTM Professional 8. Gainesville, FL.
- [8] Filho, M.A.M., et al., Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Advances*, 2013. 3(37), 16747-16755.
- [9] Stewart, J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry. 2016, Colorado Springs, USA.
- [10] Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, 2012, 2(1), 73-78.
- [11] Dutra, J.D.L., et al., Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. *Scientific Reports*, 2015, 5, 13695.
- [12] Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 1962 127, 750.
- [13] Ofelt, G.S.. J. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Chem. Phys.*, 1962, 37, 511.
- [14] Malta, O. L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. *A theoretical approach, Journal of Luminescence*, 1997, 71 (3), 229–236.
- [15] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, 42 (2), 339.

- [16] Moura Jr, R. T.; Carneiro Neto, A.N.; Longo, R.L.; Malta, O.L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, 2016, 170, 420-430.
- [17] Malta, O. L. A Simple Overlap Model in Lanthanide Crystal-Field Theory. *Chemical Physics Letters*, 1982, 87, 27–29.
- [18] Carlos, L. D.; Malta, O. L.; Albuquerque, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters*, 2005, 415 (4-6), 238–242.
- [19] Tsalliis, C.; Stariolo, D. A. Generalized simulated annealing. *Physica A*, 1996, 233, (1-2), 395–406.
- [20] Lima, N.B.D.; Dutra, J.D.L.; Gonçalves, S.M.C.; Freire, R.O.; Simas, A.M. Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. *Scientific Reports*, 2016, 6, 21204.
- [21] Carnall, W.T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H.M. Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, in *Argonne National Laboratory Report*. 1977.
- [22] van Dijk, J.M.F., Derivation of the relation between non-radiative and radiative decay rates in rare-earth ions with comparison to experimental energy gap, parameters and the consequences for non-radiative selection rules. *Journal of Luminescence*, 1981, 24-25, 705-708.
- [23] van Dijk, J.M.F. and M.F.H. Schuurmans, On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f–4f transitions in rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 78(9), 5317-5323.
- [24] Gangwar, A. K.; Gupta, A.; Kedawat, G.; Kumar, P.; Singh, B. P.; Singh, N.; Srivastava, A. K.; Dhakate, S. R.; Gupta, B. K. Highly Luminescent Dual Mode Polymeric Nanofiber-Based Flexible Mat for White Security Paper and Encrypted Nanotaggant Applications. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 9477 – 9484.

- [25] Suthanthirakumar, P.; Arunkumar, S.; Marimuthu, K. Investigations on the spectroscopic properties and local structure of Eu^{3+} ions in zinc tellurofluoroborate glasses for red laser applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 760, 42-53.
- [26] Forster, P. L.; Parra, D. F.; Lugao, A. B.; Kai, J.; Brito, H. F. Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris (thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex. *Journal of Luminescence*, 2015, 167, 85–90.
- [27] Silva, F.R.G.E. and O.L. Malta, Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 250(1-2), 427-430.
- [28] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Journal Luminescence*, 1997, 75, 149.
- [29] Chai, W-J.; Li, W-X.; Sun, X-J.; Ren, T.; Shi, X-Y. Fluorescence enhancement of lanthanide (III) perchlorate by 1,10-phenanthroline in bis(benzoylmethyl) sulfoxide complexes and luminescence mechanism. *Journal of Luminescence*, 2011, 131, 225–230.
- [30] Liu, S-G.; Su, W-Y.; Pan, R-K.; Zhou, X-P.; Wen, X-L.; Chen, Y-Z.; Wang, S.; Shi, X-B. The synthesis and luminescence of europium (III) complex based on deprotonated 1-(4-ethyl-4H-thieno[3,2-b]indol-6-yl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionate and 1,10-phenanthroline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 103, 417–422.
- [31] Varaksina, E. A.; Taydakov, I.V.; Ambrozevich, S.A.; Selyukov, A.S.; Lyssenko, K.A.; Jesus, L.T.; Freire, R.O. Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of -diketonate complexes. *Journal of Luminescence*, 2018, 196, 161-168.

6 ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE QUATRO NOVOS COMPLEXOS HOMOBIMETÁLICOS DE Eu^{3+} CONTENDO O ANTI-INFLAMATÓRIO NAPROXENO E LIGANTES N,N-DOADORES.

Os lantanídeos têm propriedades fotofísicas específicas que os tornam úteis para várias aplicações. No entanto, íons de lantanídeos não podem ser excitados eficientemente via absorção de luz. Para superar essa desvantagem, cromóforos adequados são empregados como antenas, que possuem a função de sensibilizadores. As antenas apresentam a capacidade de transferir energia para esses íons, resultando em compostos de coordenação altamente fotoluminescentes [1].

Neste contexto, a síntese e caracterização de compostos de coordenação de lantanídeos é uma área de interesse atual, pois os compostos contendo íons lantanídicos apresentam estruturas intrigantes e potenciais aplicações na ciência de novos materiais, especialmente no desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (LCMDs) [1-2]. Dentre as várias classes de ligantes, os carboxilatos formam complexos facilmente com os lantanídeos, e muitos complexos de lantanídeos luminescentes de ácidos carboxílicos já foram sintetizados e caracterizados, apresentando uma ampla variedade estrutural, incluindo as estruturas metal-orgânicas [3]

O naproxeno (nap), em especial, é uma molécula pertencente à classe de fármacos anti-inflamatórios não-esteroides (AINEs). Este AINE ajuda a reduzir a dor, a febre e a inflamação, atuando principalmente na redução da prostaglandina, substância que geralmente causa inflamação. Levando em consideração a sua natureza estrutural, a molécula permite a formação de complexos e apresenta eficiência no processo de transferência de energia. Dessa forma, o naproxeno pode atuar como um ligante adequado para a obtenção de complexos de lantanídeos estáveis e luminescentes, sobretudo com o íon európio trivalente, pois o nap possui um grupo carboxilato e um fragmento aromático, classificando-o como uma potencial antena.

A literatura aborda exemplos de outros AINEs como ibuprofeno [4-6], cetoprofeno, ortofeno, indometacina [7] e diflunisal [8-9] coordenados a íons

lantanídeos. No entanto, não há estudos voltados para a elucidação da transferência de energia nos complexos derivados desses anti-inflamatórios. Sabe-se, por exemplo, que o íon Eu^{3+} é capaz de ser sensibilizado pelo anti-inflamatório naproxeno [10-11].

Algumas estruturas cristalinas de complexos de naproxeno contendo metais do bloco d são relatadas, como $[\text{Cd}(\text{nap})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2]$ [12], onde o íon Cd^{2+} assume geometria prismática trigonal distorcida, com dois átomos de oxigênio carboxilato provenientes do mesmo ligante naproxeno e um átomo de oxigênio etanólico ocupando os cantos da face trigonal. Em outro exemplo, Totta e colaboradores [13] sintetizaram e caracterizaram vários complexos de naproxeno com Ni^{2+} na ausência ou presença de ligantes auxiliares, como 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridilamina (bipyam), 2,2'-bipiridilcetona-oxima (Hpko) e piridina (py). Tais complexos apresentam atividade para inibir a lipoxigenase da soja, sendo mais ativos do que o naproxeno livre. Trabalhos envolvendo a síntese e caracterização de estado sólido de complexos de naproxeno de lantanídeos ainda são muito escassos [14-15]. Até onde sabemos, apenas três estruturas cristalinas são relatadas: $[\text{Ln}_2(\mu_2\text{-L})_4(\text{L})_2(\text{phen})_2]$ (onde Ln = Dy, Gd e Er; L = ligante naproxeno e phen = 1, 10-fenantrolina) [16].

Como é sabido, os ligantes monocarboxilatos podem reagir com os íons lantanídeos para formar estruturas homobimetálicas [17-18]. Neste contexto, já se tem descrito na literatura a obtenção de várias estruturas cristalinas de complexos homobimetálicos, tais como o $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{bpy})_2]$ [18] e $[\text{Ln}_2(\text{cin})_6(\text{phen})_2]$ [1] (onde Ln = Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , cin = ânion hidrocínato, bpy = 2,2'-bipiridina e fen = 1,10-fenantrolina).

Diante da relevância do estudo de novos sistemas capazes de promover a detecção de moléculas bioativas. Nesse capítulo é mostrado um estudo espectroscópico envolvendo quatro novas classes de complexos homobimetálicos de európio trivalente, contendo o anti-inflamatório naproxeno e ligantes N,N-doadores. O referente estudo foi recentemente publicado na revista *Journal of Luminescence* [19].

A investigação foi realizada a partir de abordagem teórica e experimental, sendo que o estudo experimental compreendendo síntese, análises elementares, determinação de quantidade de metal, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise de difração de pó (PXRD) e obtenção dos espectros de excitação e emissão de luminescência, realizada em parceria com o Grupo de Materiais Inorgânicos Multifuncionais (GMIM) do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), juntamente com pesquisadores do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP/Araraquara).

Coube ao nosso grupo de pesquisa lidar com as questões inerentes aos aspectos teóricos. Assim, foram realizadas análises teóricas a respeito das propriedades luminescentes dos quatro novos complexos homobimetálicos: $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$, sendo: nap=naproxen, bpy = 2,2'-bipiridina, 4,4'-dmbp = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e fen = 1,10-fenantrolina [19].

6.1 Objetivos

O objetivo geral deste capítulo é investigar teoricamente as propriedades espectroscópicas de quatro complexos de naproxeno homobimetálicos e entender o papel dos ligantes N,N-doadores no processo de emissão e comparar essas informações com dados experimentais.

Os objetivos específicos são:

- ✓ Modelar as estruturas dos quatro novos complexos propostos teoricamente usando os modelos semiempíricos;
- ✓ Calcular os estados excitados dos quatro complexos estudados;
- ✓ Determinar as seguintes propriedades espectroscópicas: taxas de transferência de energia (W_{ET}), taxas de retrotransferência (W_{BT}), taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), parâmetros de intensidade, eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) de compostos de íons Eu^{3+} ;
- ✓ Comparar as propriedades obtidas teoricamente com as experimentais.

6.2 Metodologia

Os cálculos teóricos seguiram o protocolo bem definido que está implementado no LUMPAC, o qual será descrito em detalhes abaixo.

6.2.1 Geometria do estado fundamental

Para o cálculo quântico da estrutura eletrônica dos sistemas contendo o íon Eu^{3+} foi usado o modelo semiempírico mais recentemente desenvolvido por nosso grupo de pesquisa para íons lantanídeos trivalentes, o modelo RM1. Este modelo provou ser mais preciso e mais geral em comparação com os modelos Sparkle [20-24]. Optou-se em prosseguir com o cálculo da geometria do estado fundamental dos sistemas usando o modelo RM1, o qual inclui orbitais do tipo s, p e d no conjunto de funções de base do íon lantanídeo [25].

Todos os cálculos foram realizados utilizando o *software* MOPAC2016[26]. As palavras-chave utilizadas foram: RM1 (Hamiltoniano RM1), PRECISE (critérios a serem aumentados em 100 vezes), GEO-OK (para considerar as distâncias interatômicas fornecidas e outras verificações de segurança), XYZ (otimização de geometria usando coordenadas cartesianas), BFGS (algoritmo para otimização de geometria), GNORM = 0,25 (critério de convergência definido para quando a norma do gradiente for abaixo de 0,25) e ALLVEC (imprime todos os autovetores).

Para todas as geometrias calculadas do estado sólido, as energias dos estados excitados singleto e tripleto foram determinada usando o modelo semiempírico *INDO/S-CIS* implementado no *software* ORCA [27]. Uma carga pontual $3e+$ foi utilizada para representar o íon lantanídeo trivalente.

6.2.2 Cálculo dos parâmetros de intensidade

Os parâmetros de intensidade foram calculados pela teoria de Judd-Ofelt [28-29], implementada no *software* LUMPAC [30]. Este procedimento de cálculo encontra-se detalhado no **Capítulo 3**.

6.2.3 Taxas de transferência e retrotransferência de energia

Para quantificar as taxas de transferência de energia entre os ligantes orgânicos e o íon de lantanídeo foi usada a abordagem teórica desenvolvida por Malta e colaboradores [31]. Os cálculos foram realizados com o *software* LUMPAC [30]. Tal modelo está descrito na Seção 3.4

6.2.4 Cálculo da taxa de emissão radiativa e não radiativa

A taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) foram calculadas com o LUMPAC. A descrição deste cálculo está abordada na Seção 3.5 e no **Capítulo 5**.

6.2.4 Cálculo do rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico de emissão foi calculado pela Eq. (20), descrita no **Capítulo 3**. Na equação mencionada, a população normalizada correspondente a cada estado de energia envolvido, η_j , é obtida a partir da solução de um conjunto de equações de taxa apropriadas. Para o íon Eu^{3+} , considerando apenas os estados excitados 5D_4 , 5D_1 e 5D_0 do íon lantanídeo juntamente com os estados S_0 , S_1 e T_1 do ligante, este conjunto de equações é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{S_1}}{dt} = & - \left(10^6 + 10^5 + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_4)} + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_1)} + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_0)} \right) \eta_{S_1} \\ & + 10^4 \eta_{S_0} + W_{(^5D_4 \rightarrow S_1)} \eta_{^5D_4} + W_{(^5D_1 \rightarrow S_1)} \eta_{^5D_1} + W_{(^5D_0 \rightarrow S_1)} \eta_{^5D_0} \end{aligned} \quad \text{Eq. (34)}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{T_1}}{dt} = & - \left(10^5 + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_4)} + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_1)} + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_0)} \right) \eta_{T_1} + 10^8 \eta_{S_1} \\ & + W_{(^5D_4 \rightarrow T_1)} \eta_{^5D_4} + W_{(^5D_1 \rightarrow T_1)} \eta_{^5D_1} + W_{(^5D_0 \rightarrow T_1)} \eta_{^5D_0} \end{aligned} \quad \text{Eq. (35)}$$

$$\frac{d\eta_{^5D_4}}{dt} = -\left(10^6 + W_{(^5D_4 \rightarrow S_1)} + W_{(^5D_4 \rightarrow T_1)}\right)\eta_{^5D_4} + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_4)}\eta_{S_1} + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_4)}\eta_{T_1} \quad \text{Eq. (36)}$$

$$\frac{d\eta_{^5D_1}}{dt} = -\left(10^6 + W_{(^5D_1 \rightarrow S_1)} + W_{(^5D_1 \rightarrow T_1)}\right)\eta_{^5D_1} + 10^6\eta_{^5D_4} + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_1)}\eta_{S_1} + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_1)}\eta_{T_1} \quad \text{Eq. (37)}$$

$$\frac{d\eta_{^5D_0}}{dt} = -\left(W_{(^5D_0 \rightarrow S_1)} + W_{(^5D_0 \rightarrow T_1)} + A_{rad} + A_{nrad}\right)\eta_{^5D_0} + 10^6\eta_{^5D_1} + W_{(S_1 \rightarrow ^5D_0)}\eta_{S_1} + W_{(T_1 \rightarrow ^5D_0)}\eta_{T_1} \quad \text{Eq. (38)}$$

$$\eta_{^5D_4} + \eta_{^5D_1} + \eta_{^5D_0} + \eta_{^7F_J} = 1 \quad \text{Eq. (39)}$$

$$\eta_{S_0} + \eta_{T_1} + \eta_{S_1} = 1 \quad \text{Eq. (40)}$$

O conjunto de equações acima corresponde a um caso específico da Eq. (21).

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Estruturas moleculares dos complexos de európio trivalente otimizadas com o modelo RM1

As geometrias otimizadas no estado fundamental dos quatro complexos do íon Eu^{3+} , como já mencionado, foram determinadas usando o modelo RM1 [25]. O conhecimento da geometria é fundamental para prever propriedades espectroscópicas. Os resultados experimentais relacionados à caracterização dos complexos não estão aqui mencionados. As geometrias otimizadas do estado fundamental dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2**,

[Eu₂(nap)₆(4,4'-dmbpy)₂] **3** e [Eu₂(nap)₆(phen)₂] **4** e o ambiente de coordenação dos íons Eu³⁺ estão mostrados na Figura 15.

Todos os complexos de európio trivalente com o naproxeno são homobimetálicos, isto é, são formados por dois centros de lantanídeos, com seis ligantes monoaniônicos nap, que garantem a neutralidade da carga. Cada íon Eu³⁺ é coordenado a sete átomos de oxigênio provenientes de seis ligantes nap, dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água (no composto **1**) ou dois átomos de nitrogênio de um ligante auxiliar (bpy, 4,4'-dmbpy e phen) nos compostos **2**, **3** e **4** [19].

A geometria de coordenação para os quatro compostos de íons Eu³⁺ pode ser descrita como um prisma trigonal tricarado distorcido, típico para esta classe de complexos. Além disso, todos os grupos carboxílicos são desprotonados nos complexos, formando o ânion naproxenato, um potente ligante na complexação com íons lantanídeos, de acordo com as regras de Pearson para os compostos de lantanídeos [19].

Nos complexos naproxenatos de Eu³⁺ existem seis ligantes nap, adotando três modos de coordenação, como pode ser visto na Figura 16. Em um modo de coordenação (a) o ânion naproxenato atua como ligante quelante bidentado simples em direção a um centro de íon Eu³⁺ com os dois átomos de oxigênio do grupo carboxilato. O grupo carboxilato também pode conectar um par de íons Eu³⁺ em uma forma de ligação bidentada syn, syn-η1: η1: μ2, conforme descrito em (b). Finalmente, os átomos de oxigênio carboxilato podem atuar como quelante bidentado em (c), e um dos átomos de oxigênio é coordenado a outro íon Eu³⁺, formando uma ponte monoatômica ou ponte μ-oxo [19].

Figura 15: Geometria do estado fundamental dos complexos $[Eu_2(nap)_6(H_2O)_4]$ **1**, $[Eu_2(nap)_6(bpy)_2]$ **2**, $[Eu_2(nap)_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** e $[Eu_2(nap)_6(phen)_2]$ **4** calculada com o modelo RM1 e desenhada usando o programa OLEX [31].

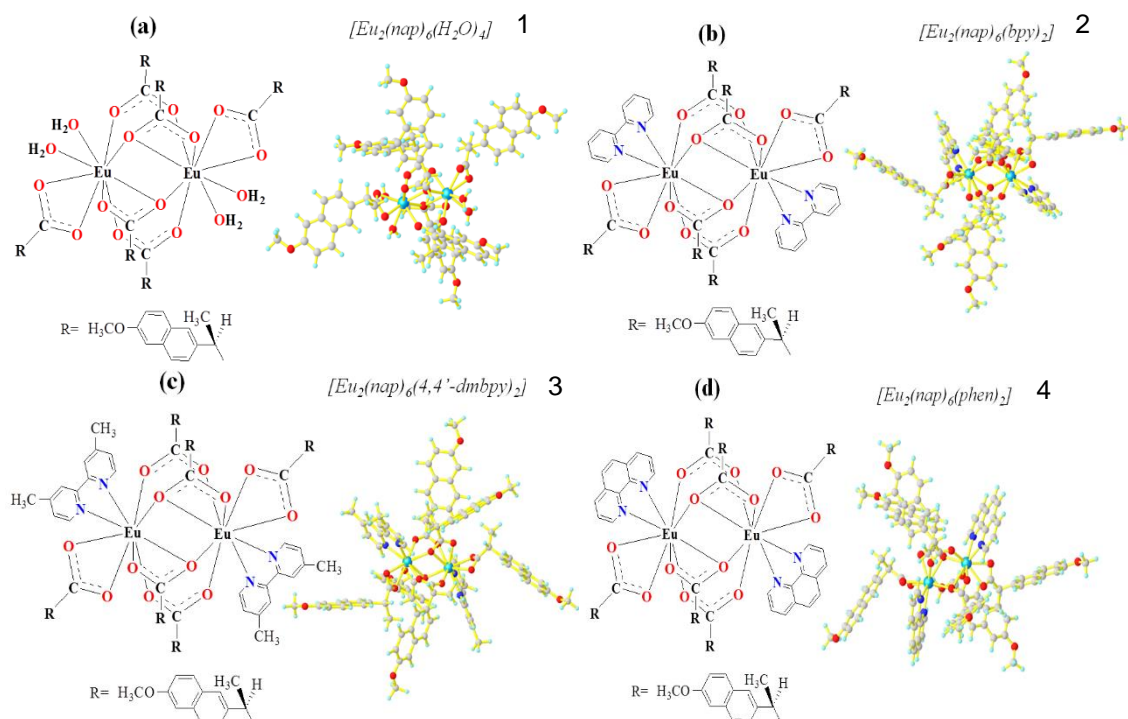
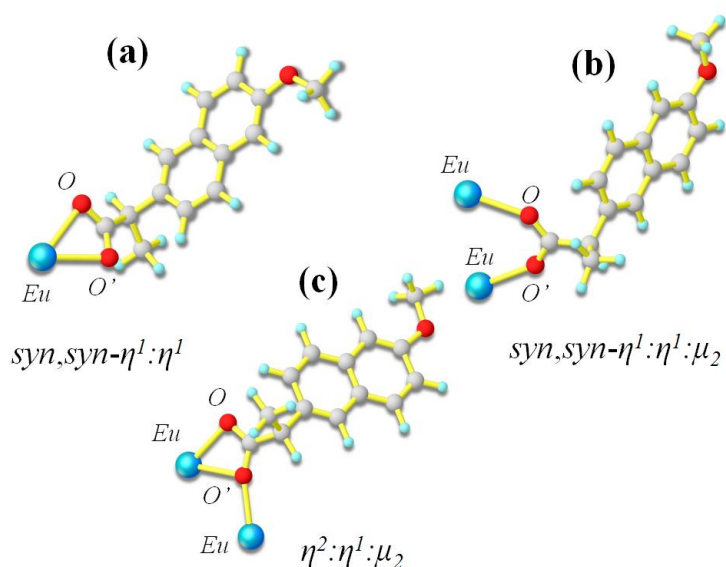
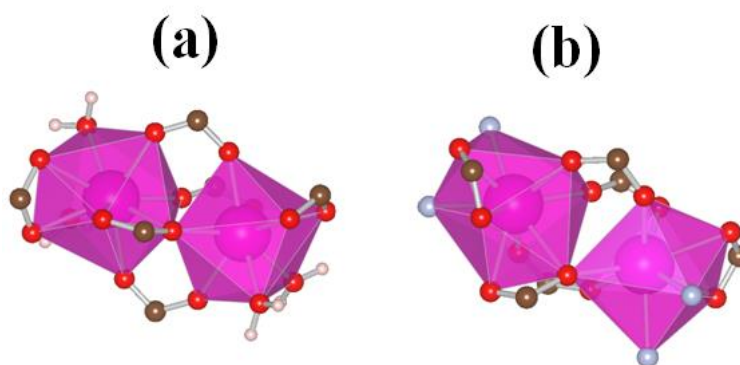


Figura 16: Modos de coordenação dos grupos carboxilatos nos complexos naproxenatos de Eu^{3+} [19].



A Figura 17 mostra as coordenadas esféricas atômicas selecionadas para os poliedros de coordenação dos sistemas $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$, provenientes do modelo RM1. Todos os valores médios das ligações Eu-O e Eu-N obtidos com o modelo RM1 concordam bem com aqueles obtidos de estruturas cristalográficas para compostos similares relatados na literatura [1, 18].

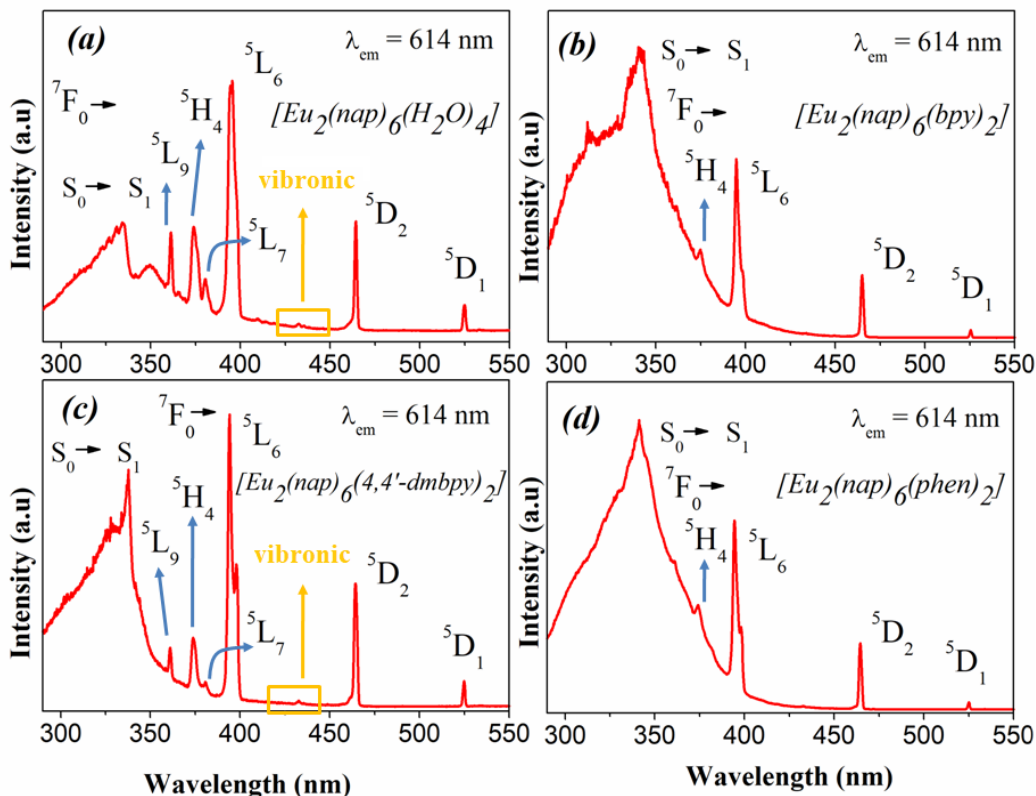
Figura 17: Poliedros de coordenação dos íons Eu^{3+} , como prisma trigonal tricarado distorcido (a) formado apenas por átomos de oxigênio (composto **1**) e (b) formado por átomos de oxigênio e nitrogênio (compostos **2**, **3** e **4**) [19].



6.3.2 Espectros de excitação e emissão dos complexos homobimetálicos naproxenatos de Eu^{3+}

As medidas obtidas destacadas a seguir foram obtidas pelos colaboradores. Os espectros de excitação (Figura 18) dos complexos naproxenatos de Eu^{3+} , à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) e no estado sólido, foram obtidos pela monitoração contínua da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 615$ nm). Estes espectros são dominados por bandas largas atribuídas à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ (π, π^*) do naproxeno e dos ligantes N,N-doadores. Além disso, uma série de linhas intraconfiguracionais- $4f^6$ atribuídas às transições entre o nível $^7\text{F}_0$ e os estados excitados $^5\text{G}_3$ (361 nm), $^5\text{H}_4$ (376 nm), $^5\text{L}_7$ (381 nm), $^5\text{L}_6$ (394 nm), $^5\text{D}_2$ (464 nm) e $^5\text{D}_1$ (524 nm) são detectadas, permanecendo praticamente invariáveis nos quatro complexos do íon Eu^{3+} [19].

Figura 18: Espectro de excitação dos complexos de Eu^{3+} . Todos os espectros foram obtidos no estado sólido, a 77 K, e monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$) [19].



Em comparação com as bandas de absorção do ligante, os picos de absorção do íon Eu^{3+} são mais fracos nos compostos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4**, o que indica que a sensibilização via estados excitados dos ligantes é mais eficiente que a excitação direta nas bandas de absorção do Eu^{3+} . Por outro lado, a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (centrada em 394 nm) é mais intensa que a da banda larga atribuível aos níveis dos ligantes nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3**. Este fato é um indicativo de que a excitação direta do íon Eu^{3+} pode resultar em alta intensidade de emissão para estes dois casos [19].

Outra observação interessante é que a borda inferior das bandas largas, nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4** parece tender para energias mais baixas, quando comparada com a dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3**. Este fato pode estar

relacionado à presença de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) de alta energia localizados entre os níveis singleto e tripleto.

As bandas LMCT nos complexos **2** e **4** são deslocadas para energias mais baixas, corroborando com o desvio para o vermelho das margens das bandas de excitação nestes compostos. Nesses casos, as bandas LMCT possuem energia mais alta que o estado tripleto, possibilitando a transferência de energia para os íons Eu^{3+} . Vale ressaltar que os estados LMCT também podem funcionar como canais de desativação se tiverem níveis de energia próximos ou inferiores aos níveis emissores [33].

Como podemos observar na Figura 18, a banda de absorção relacionada à transição $S_0 \rightarrow S_1$ é mais intensa nos complexos contendo os ligantes N-N-doadores, tendo um papel importante na absorção de luz e, consequentemente, no processo de transferência de energia. Portanto, sabe-se que a presença destes ligantes auxiliares (como 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina) na estrutura dos complexos de Eu^{3+} resulta em um aumento de 3 a 4 vezes na eficiência quântica quando comparado com o complexo de Eu^{3+} sem estes ligantes.

A Figura 19 mostra os espectros de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) dos complexos naproxenatos de Eu^{3+} , a uma temperatura de 77 K. Em cada um desses casos, a excitação é máxima na banda de absorção $S_0 \rightarrow S_1$. Os perfis de emissão foram típicos da luminescência do íon Eu^{3+} , com uma transição fraca relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ juntamente com a transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), que domina os espectros, resultando na emissão vermelha característica dos compostos de íons Eu^{3+} [19].

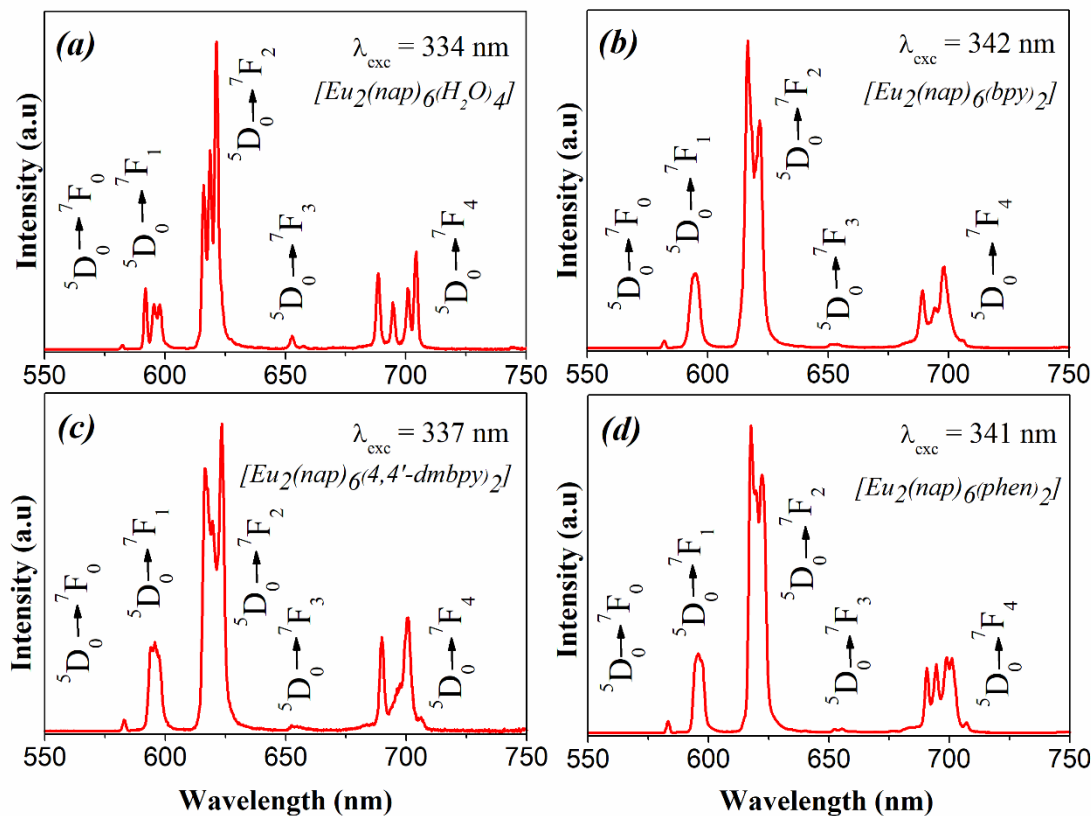
Como pode ser observado, os espectros de emissão mostram diferentes números de linhas (componentes Starks) para cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$). Isso pode ser explicado levando-se em conta dois fatores: (i) é esperado que a simetria pontual dos íons Eu^{3+} nos compostos com os ligantes auxiliares (compostos **2**, **3** e **4**) seja ligeiramente diferente do complexo hidratado **1** [33]. Isto pode ser sugerido pelo perfil de espectro diferente do composto **1** quando comparado com os compostos de nitrogênio. (ii) Os resultados de difração de

raios X mostram que o complexo hidratado tem um carácter cristalino mais elevado, resultando em um perfil espectral bem definido [19].

A intensidade relativa entre a transição magnética ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e elétrica ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) pode ser usada como um critério para a distorção da simetria do entorno local do íon Eu^{3+} . As razões $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ são cerca de 4,85, 5,20, 4,51 e 5,17 para $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2**, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4** respectivamente, sugerindo que a disposição das cargas efetivas nos arredores dos íons Eu^{3+} em todos os complexos são não-centrossimétricos, com baixa simetria do campo cristalino [19].

Além disso, para todos os espectros de emissão, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é maior que a de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que os mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico são dominantes em relação ao mecanismo de dipolo magnético, uma vez que os íons Eu trivalentes estão localizados em um sítio de baixa simetria.

Figura 19: Espectro de emissão dos complexos de Eu^{3+} . Todos os espectros foram obtidos no estado sólido, a 77 K. Em cada caso, a excitação corresponde aos níveis singlete centrados nos ligantes [19].



A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que aparece apenas em baixas simetrias como nos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s indica que todos os complexos apresentam uma baixa simetria para a geometria de coordenação, conforme as regras de seleção para a transição de dipolo elétrico. Apenas um pico (sem divisão) é observado para essas transições, indicando que há um único sítio de Eu^{3+} presente em cada complexo. Essa observação ainda sugere que os íons Eu^{3+} experimentam a mesma força de campo cristalino e ocupam locais de mesma simetria nos complexos [19].

Como sabemos, a energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pode ser correlacionada com o grau de covalência das ligações ligante- Eu^{3+} [34-35]. A ordem de energia para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi: $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2](17.188,0 \text{ cm}^{-1}) > [\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2](17.158,5 \text{ cm}^{-1}) > [\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2](17.146,8 \text{ cm}^{-1}) \sim [\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4](17.146,8 \text{ cm}^{-1})$. A respeito do caráter covalente, esse fator é maior nos complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4e** $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**,

enquanto que o menor é atribuído ao complexo $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **2**. Para o complexo **2** esta característica pode ser explicada pelo fato dos grupos metil (ligante 4,4'-dmbpy) aumentarem a densidade eletrônica do anel pelo efeito indutivo. Esse aumento na densidade eletrônica não é uniformemente distribuído sobre todos os elementos do anel, mas colocaria a maior parte dela nos átomos de nitrogênio, explicando o maior grau de covalência para as ligações Eu–L em $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** [19].

6.3.3 *Tempo de decaimento da vida e mecanismo de transferência de energia dos complexos homobimetálicos naproxeno Eu^{3+}*

As curvas de decaimento da fotoluminescência para os complexos naproxenatos de Eu^{3+} foram obtidas no estado sólido, a 297 K, sob excitação na banda singlete, com emissão monitorada em ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Os valores dos tempos de vida (τ) (Tabela 18) foram obtidos usando a equação $I = I_0 \exp(-t/\tau)$. Esses dados implicam na existência de um único ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} em todos os complexos. Como esperado, os menores valores de tempo de vida são observados para o complexo que possui moléculas de coordenação de água (complexo **1**), uma vez que tais moléculas são tipicamente desativadoras vibracionais dos estados excitados dos íons Eu^{3+} . O complexo $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4** apresenta o maior tempo de vida, sendo justificado pela presença do ligante phen, que promove maior rigidez estrutural quando comparado aos complexos contendo os ligantes bpy e 4,4'-dmbpy (complexos **2** e **3**, respectivamente) [19].

A técnica de espectroscopia de luminescência, através dos espectros de excitação/emissão e curvas de decaimento de emissão, é amplamente utilizada na determinação e detecção de várias moléculas e fármacos, como os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), incluindo o naproxeno [37-41]. Assim, a fim de compreender tal processo de sensoriamento, torna-se necessária uma elucidação completa do mecanismo de transferência de energia nesses complexos naproxenatos de Eu^{3+} .

Tabela 18: Valores do tempo de vida de decaimento (τ , em ms) para os complexos de naproxeno Eu^{3+} [19].

Complexo		$\tau(\text{ms})$
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	1	0,588
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$	2	1,65
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	3	1,82
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$	4	2,22

Entende-se que a ressonância entre o nível de energia entre o estado tripleto mais baixo (T_1) do ligante e o estado 5D_0 do íon Eu^{3+} é um dos principais fatores que exerce influência sobre a eficiência da luminescência nesses complexos. Neste contexto, a regra empírica proposta por Latva mostra que um processo ótimo de transferência de energia ligante $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ requer $\Delta E(T_1 - ^5D_0) = 2.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ para o íon Eu^{3+} [42]. Diante do exposto, pode-se concluir que a transferência de energia nos complexos Eu^{3+} é efetiva, uma vez que: $2.761,6 \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**; $3.042,6 \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2**; $3.366,9 \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** e $3.064,6 \text{ cm}^{-1}$ para $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4**[19].

A Tabela 19 mostra os valores experimentais (obtidos a partir dos espectros de emissão) e teóricos para a eficiência quântica (η), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) para o íon Eu^{3+} nos complexos.

Tabela 19: Valores experimentais e teóricos da eficiência quântica (η , em %), rendimento quântico (q , em %), A_{rad} e A_{nrad} (em s^{-1}) e parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) (em 10^{-20} cm^2) para os complexos naproxenatos de Eu^{3+} estudados [19].

Propriedade Espectroscópica	Complexo			
	1	2	3	4
$\Omega_2^{(\text{exp.})}$	8,62	9,09	7,93	9,13
$\Omega_2^{(\text{calc.})}$	8,63	9,09	7,93	9,12
$\Omega_4^{(\text{exp.})}$	8,26	7,45	6,82	8,16
$\Omega_4^{(\text{calc.})}$	8,26	7,46	6,82	8,17
$\Omega_6^{(\text{calc.})^*}$	0,0932	0,0540	0,0510	0,0630
$A_{\text{rad}}^{(\text{exp.})}$	432,19	432,93	387,10	442,05
$A_{\text{rad}}^{(\text{calc.})}$	433,60	435,23	390,71	446,91
$A_{\text{nrad}}^{(\text{exp.})}$	1268,49	199,18	162,35	8,40
$A_{\text{nrad}}^{(\text{calc.})}$	1267,08	197,68	158,74	3,54
$\eta^{(\text{exp.})}$	25,41	68,40	70,45	98,14
$\eta^{(\text{calc.})}$	25,50	68,77	71,11	99,21
$q^{(\text{calc.})}$	21,12	68,10	70,40	98,20

*O parâmetro Ω_6 não pôde ser estimado experimentalmente, uma vez que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ não foi observada.

Os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 estão fortemente correlacionados à simetria local em torno do íon Eu^{3+} . Um valor alto para o parâmetro Ω_2 significa uma baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} . Os complexos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4** apresentam os maiores valores para o Ω_2 , sugerindo que os íons Eu^{3+} ocupam a menor simetria local nestes complexos quando comparados com $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3**. Esta discussão está de acordo com as observações feitas para os espectros de emissão [19].

Como visto na Tabela 19, há uma excelente concordância entre os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt experimentais e calculados, fornecendo fortes evidências sobre as estruturas moleculares dos complexos homobimetálicos. No complexo $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**, a A_{nrad} é maior que a

A_{rad} , devido principalmente à presença de moléculas de água coordenadas. Por outro lado, quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes bpy, 4,4'-dmbpy e phen há uma diminuição na A_{nrad} , aumentando a eficiência quântica (~2,7 vezes maior em $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3**, e ~3,7 vezes maior no $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4**), quando comparado com o complexo hidratado ($\eta = 25,41\%$) [19].

Outra quantidade importante para permitir o cálculo das taxas de transferência de energia é a posição de energia do estado tripleto. Os valores calculados correspondentes desta energia estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20: Valores calculados para energias do estado excitado para os quatro complexos [19].

Sistema	Energia Tripleto (cm^{-1})
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	18.483,20
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$	20.628,90
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	20.525,10
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$	20.630,70

A Tabela 21 apresenta as taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia intramolecular para os sistemas $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1**, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2**, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4**.

Tabela 21: Taxa de transferência e retrotransferência de energia intramolecular para os quatro complexos homobimetálicos estudados [19].

Complexo	$W_{\text{ET}} (\text{s}^{-1})^a$		$W_{\text{BT}} (\text{s}^{-1})^b$	
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	$\text{S}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	$1,02 \times 10^1$	${}^5\text{D}_4 \rightarrow \text{S}_1$	$3,19 \times 10^{-19}$
	$\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	$8,14 \times 10^8$	${}^5\text{D}_1 \rightarrow \text{T}_1$	$1,10 \times 10^{10}$
	$\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	$1,45 \times 10^9$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow \text{T}_1$	$4,82 \times 10^6$
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$	$\text{S}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	$4,48 \times 10^2$	${}^5\text{D}_4 \rightarrow \text{S}_1$	$2,94 \times 10^{-13}$
	$\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	$9,89 \times 10^8$	${}^5\text{D}_1 \rightarrow \text{T}_1$	$4,56 \times 10^5$

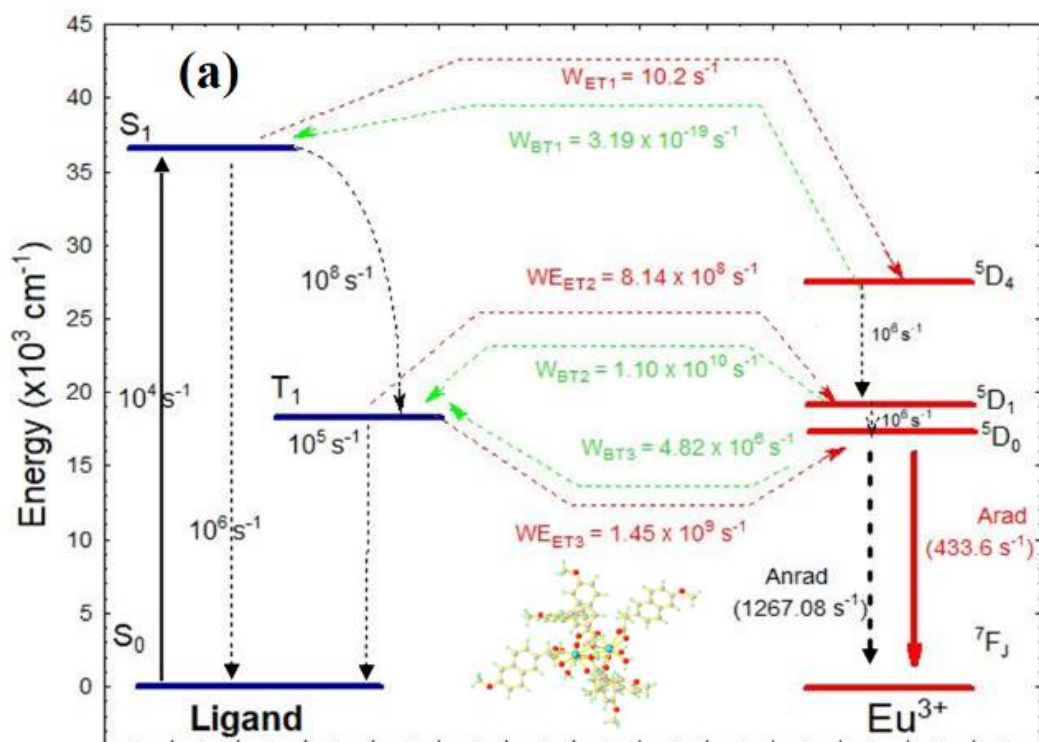
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,08 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,22 \times 10^2$
[Eu ₂ (nap) ₆ (4,4'-dmbpy) ₂]	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,50 \times 10^2$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$5,50 \times 10^{-14}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,02 \times 10^9$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$7,73 \times 10^5$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,14 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$2,12 \times 10^2$
[Eu ₂ (nap) ₆ (phen) ₂]	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	4,02	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,16 \times 10^{-21}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$9,98 \times 10^8$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$4,56 \times 10^5$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,09 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,22 \times 10^2$

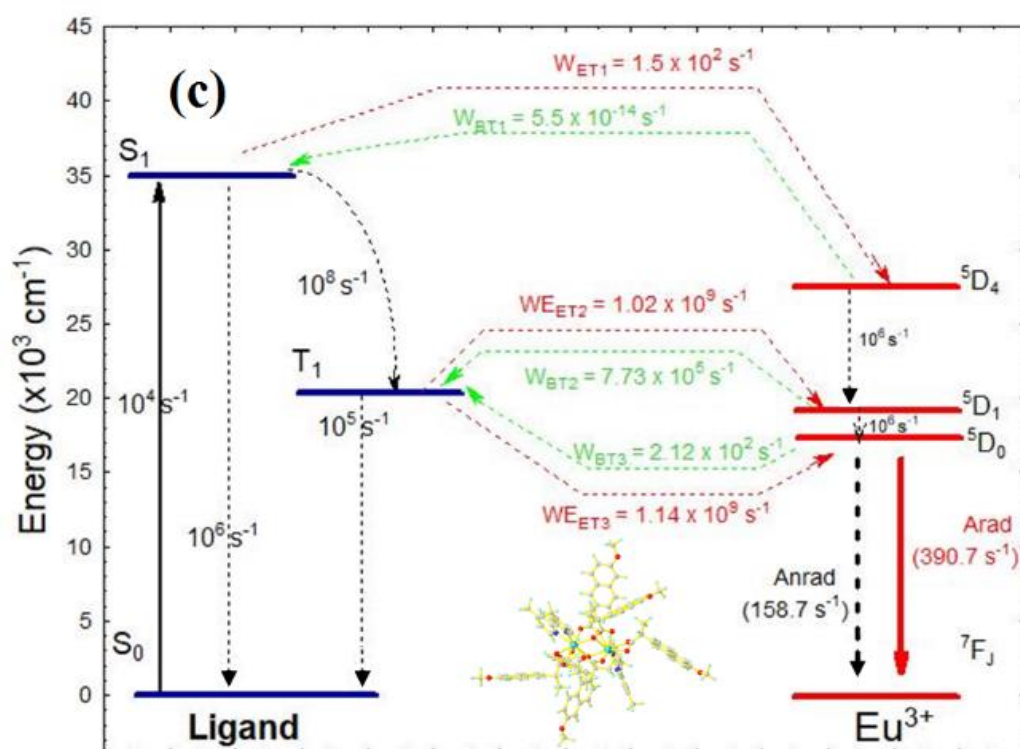
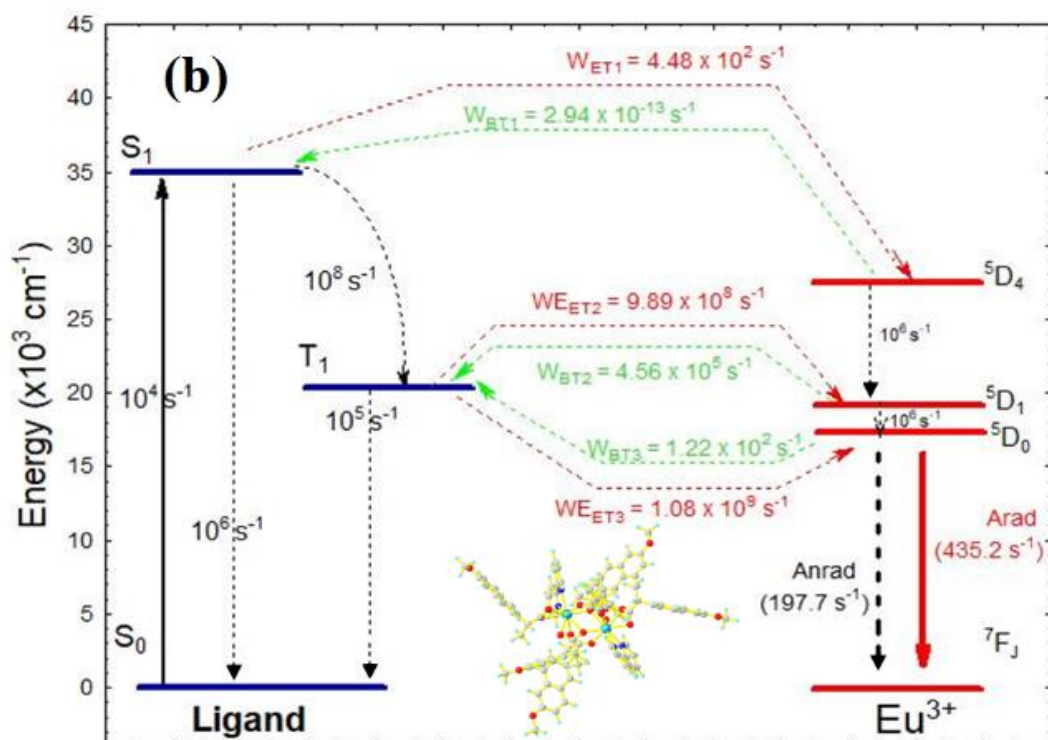
Como podemos observar, o estado T_1 é o principal responsável pela transferência de energia em todos os complexos de Eu³⁺ estudados, principalmente pelos os canais $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ e $T_1 \rightarrow {}^5D_0$, considerando somente a taxa W_{ET} . Os altos valores das taxas de transferência de energia $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ (ver Tabela 20) podem ser justificados considerando os componentes do multipletto 5D_J , que são relativamente próximos em energia e, portanto, a transferência de energia pode ocorrer via 5D_1 ou 5D_0 . O maior valor de W_{ET} ($T_1 \rightarrow {}^5D_0$) comparado ao de W_{ET} ($T_1 \rightarrow {}^5D_1$) se deve à melhor condição de ressonância entre T_1 e 5D_0 , que por sua vez também favorece as altas taxas de retrotransferência ${}^5D_1 \rightarrow T_1$ [19].

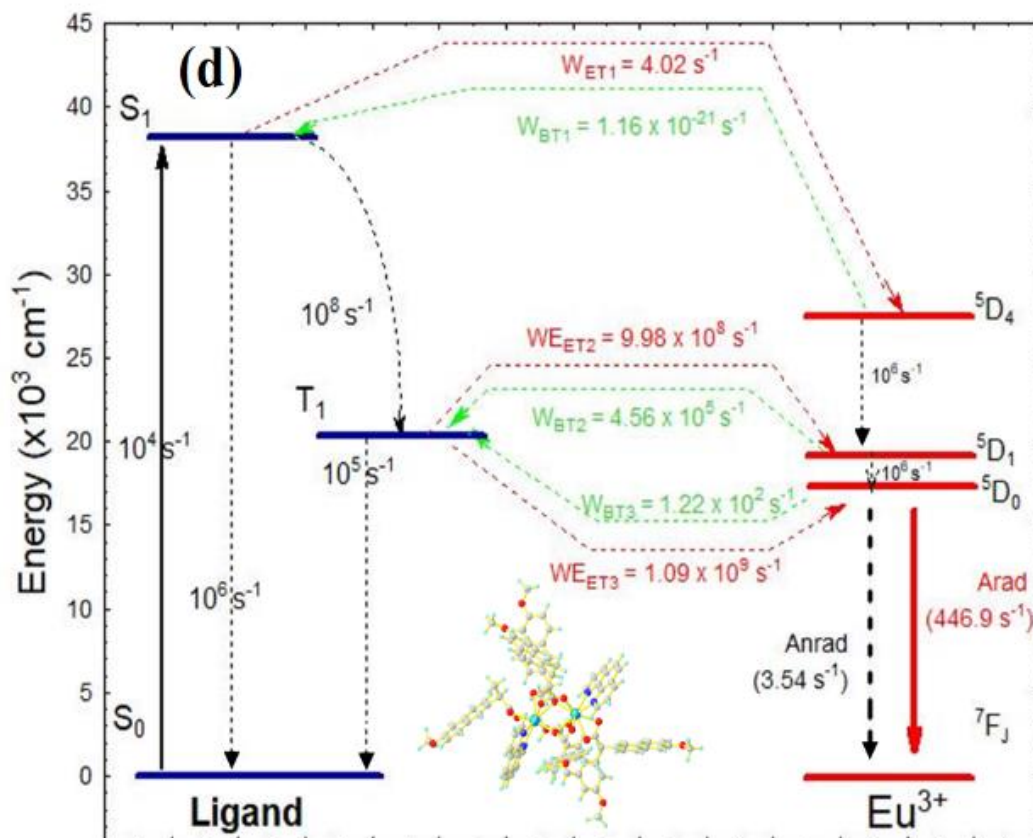
Assim, o menor espaçamento de energia entre os estados T_1 e 5D_1 , em [Eu₂(nap)₆(H₂O)₄] **1**, é responsável pelo maior valor de W_{BT} (${}^5D_1 \rightarrow T_1$), quando comparado aos demais complexos homobimetálicos de Eu³⁺. O canal de transferência ${}^5D_1 \rightarrow T_1$ juntamente com o alto valor de A_{nrad} (devido à presença das moléculas de água coordenadas) explicam a eficiência quântica ($\eta = 25,41\%$) para este composto.

A Figura 20 mostra o diagrama de transferência de energia proposto para [Eu₂(nap)₆(H₂O)₄] **1**, [Eu₂(nap)₆(bpy)₂] **2**, [Eu₂(nap)₆(4,4'-dmbpy)₂] **3** e [Eu₂(nap)₆(phen)₂] **4**. As linhas preenchidas dizem respeito às transições radiativas, enquanto que as linhas tracejadas se referem àquelas associadas a caminhos não radiativos. As linhas curvas estão relacionadas à transferência de energia ligante \rightarrow Eu³⁺ ou retrotransferência.

Figura 20: Diagrama esquemático para os complexos homobimetálicos $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ **1** (a), $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$ **2** (b), $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ **3** (c) e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$ **4** (d), mostrando os canais mais prováveis para o processo de transferência de energia intramolecular [19].







Os valores de R_L dependem dos coeficientes dos orbitais atômicos que levam a composição dos orbitais moleculares que contribuem para os estados dos ligantes (singleto ou tripleto) e da distância do átomo para o íon lantanídeo. Os valores de R_L obtidos estão mostrados na Tabela 22. Os resultados apontam que o R_L para os complexos **1**, **3** e **4** são muito semelhantes e maiores que o encontrado para o complexo **1**, corroborando os valores mais altos de eficiência quântica nos compostos contendo os ligantes N,N-doadores.

Tabela 22: Valores de R_L para os quatro complexos [19].

Sistema	R_L (Å)
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	7,7457
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$	5,8210
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$	6,6107
$[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$	6,9626

Os complexos naproxenato de Eu^{3+} apresentam coordenadas de cor similares (X, Y) na região vermelha do diagrama de cromaticidade da CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Os compostos **2**, **3** e **4** produzem uma intensa emissão monocromática, muito maior que a observada para o complexo hidratado, como esperado. Portanto, esses complexos atam como dispositivos moleculares conversores de luz, produzindo intensa emissão monocromática vermelha, fato muito importante em ensaios biológicos, tal como o reconhecimento molecular de drogas AINEs [37-41].

6.4 Conclusões

Quatro novas classes importantes de complexos homobimetálicos de Eu^{3+} altamente luminescentes, contendo o anti-inflamatório nãoesteroidal naproxeno, foram sintetizadas: $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(4,4'\text{-dmbpy})_2]$ e $[\text{Eu}_2(\text{nap})_6(\text{phen})_2]$. Todos estes compostos foram totalmente caracterizados e as suas propriedades fotofísicas foram estudadas em detalhe.

De acordo com o estudo de fotoluminescência, as bandas largas de fosforescência dos ligantes não estão presentes em nenhum espectro de emissão dos complexos, o que sugere que a transferência de energia intramolecular é eficiente, principalmente nos compostos contendo os ligantes N,N-doadores.

As estruturas moleculares dos quatro complexos foram calculadas com o modelo RM1, estando os valores previstos teoricamente para as propriedades espectroscópicas em excelente concordância com as obtidas experimentalmente, corroborando assim as propostas estruturais.

Tais complexos são de grande importância no sensoriamento químico, uma vez que, através da sensibilização do íon Eu^{3+} , vários AINEs como o ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno, indometacina e diflusinal podem ser detectados eficientemente. Assim, segundo o nosso conhecimento, este é o primeiro trabalho que combina resultados experimentais e teóricos de complexos de Eu^{3+} contendo o ligante naproxeno, podendo ser muito útil no

campo de construção de biossensores. Este fato torna-se ainda mais promissor, devido à solubilidade e altos valores de eficiência quântica apresentados por esses complexos.

REFERÊNCIAS

- [1] Marques, L. F.; Cuin, A.; Carvalho, G. S. G.; Santos, M. V.; Ribeiro, S. J. L.; Machado, F. C. Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand. *Inorg. Chim. Acta*, 2016, 441, 67 – 77.
- [2] Santos, H. P.; Gomes, E. M.; dos Santos, M. V.; D'Oliveira, K. A.; Cuin, A.; Martins, J. S.; Quirino, W. G.; Marques, L. F. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium(III) complex in OLED. *Inorg. Chim. Acta*, 2018, 448, 60 – 68.
- [3] Marinho, M. V.; Reis, D. O.; Oliveira, W.X.; Marques, L. F.; Stumpf, H. O.; Déniz, M.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2,5-pyrazinedicarboxylate Frameworks *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 2108 – 2123.
- [4] Samsonova, L. G.; Kopylova, T. N.; Degtyarenko, K. M.; Ponarin, N. V.; Meshkova, S. B.; Zheltvai, I. I.. Spectral and electroluminescent properties of coordination compounds of terbium (III) with ibuprofen (in solid form, chloroform solutions, and polyvinylcarbazole films). *Optikai Spektroskopiya*, 2015, 119 (2), 231 – 238.
- [5] Selivanova, N.; Vasilieva, K.; Galyametdinov, Y. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of ibuprofen. *Luminescence*, 29 (2014) p. 202 – 210.
- [6] Al-Kindy, S. M.; F. Suliman, F. E. Fluorescence Enhancement of Coumarin-6-sulfonyl Chloride Amino Acid Derivatives in Cyclodextrin Media. *Luminescence*, 2007, 22 (4), 294 – 301.

- [7] Egorova, A. V.; Anelchik, A. V.; Leonenko, I. I.; Skripinets, Y. V.; Antonovich, V. P. Determination of a series of nonsteroidal anti-inflammatory drugs using the sensitized luminescence of lanthanides. *J. Anal. Chem.*, 2015, 70 (4), 440 – 449.
- [8] Panadero, S.; Gómez-Hens, A.; Pérez-Bendito, D. *Analytica Chimica Acta*. 1996, 329 (1 – 2) p. 135 – 141.
- [9] Lianidou, E. S.; Ioannou, P. C.; Polydorou, C. K.; Efstathiou, C. E. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 320 (1) p. 107 – 114.
- [10] de Oliveira, T. C.; Santos, H. P.; Lahoud, M. G.; Franco, D. F.; Freire, R. O.; Dutra, J. D. L.; Cuin, A.; de Lima, J. F.; Marques, L. F. *J. Lumin.*, 2017, 181, 196-210.
- [11] de Oliveira, T. C.; de Lima, J. F.; Colaço, M. V.; Jesus, L. T.; Freire, R. O.; Marques, L. F. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH₃-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence *J. Lumin.* 2018, 194, 747-759.
- [12] Dendrinou, C. S.; Tsotsou, G.; Ekateriniadou, L. V.; Kortsaris, A. H.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Kyriakidis, D. A.; Kessissoglou, D. P. Anti-inflammatory drugs interacting with Zn(II), Cd(II) and Pt(II) metal ions. *J. Inorg. Biochem.* 1998, 71, 171-179.
- [13] Totta, X.; Hatzidimitriou, A. G.; Papadopoulos, A. N.; Psomas, G. Nickel(II)–naproxen mixed-ligand complexes: synthesis, structure, antioxidant activity and interaction with albumins and calf-thymus DNA. *New. J. Chem.* 2017, 41 4478- 4492.
- [14] Gálico, D. A.; Fraga-Silva, T. F. C.; Venturini, J.; Bannach, G. *Termochimica Acta*, 2016, 644, 43 – 49.
- [15] Chen, Z. N.; Deng, R.; Wu, W. J. G. Synthesis, characterization, and antiinflammatory activity of Naproxen complexes with rare earth (III). *J. Inorg. Biochem.* 1992, 47(1992) p. 81 – 87.

- [16] Xiau, Q.; Yanbin, Z.; Xia, L. Synthesis, crystal structure and fluorescence of a new europium complex with 2-bromobenzoate and 2,2'-bipyridine. *J. Rare Earths*, 2009, 27 (5), 797-800.
- [17] Feng, R.; Jiang, F-L.; Wu, M-Y.; Chen, L.; Yan, C-F.; Hong, M-C. Structures and Photoluminescent Properties of the Lanthanide Coordination Complexes with Hydroxyquinoline Carboxylate Ligands. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 2306-2310.
- [18] Marques, L. F.; Correa, C. C.; Garcia, H. C.; Francisco, T. M.; Ribeiro, S. J. L.; Dutra, J. D. L.; Freire, R. O.; Machado, F. C. Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with bidentate 2,20-bipyridine ligand. *J. Lumin.* 2014, 148, 307-316.
- [19] Gomes, E. M.; Franco, D. F.; Scarpari, S. L.; Colaço, M. V.; Ferreira, M. S.; Freire, R. O.; Marques, L. F. Study of energy transfer mechanism in the Eu(III) and Gd(III) homobimetallic complexes containing the anti-inflammatory drug naproxen and N,N-donors ligands. *Journal of Luminescence* 2019, 210, 104–118.
- [20] Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/AM1 parameters for thulium (III). *Inorg Chem*, 2005, 44, 3299-3310.
- [21] Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. Modeling rare earth complexes: Sparkle/PM3 parameters for thulium (III). *ChemPhysLett*, 2006, 425, 138-141.
- [22] Freire, R.O.; Simas, A.M. Sparkle / PM6 Parâmetros para todas as Trações Lanthanide de La (III) para Lu (III). *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6, 2019-2023.
- [23] Dutra, J.D.L.; Filho, M.A.M.; Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M.; Stewart, J.J.P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. *J. Chem. Theory Comput*, 9 (2013) p. 3333-3341.

- [24] Filho, M.A.M.; Dutra, J.D.L.; Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *Rsc. Adv.*, 2013, 3, 16747-16755.
- [25] Filho, M.A.M.; Dutra, J.D.L.; Cavalcanti, L.; Rocha, G.B.; Freire, R.O. RM1 Semiempirical Quantum Chemistry: Parameters for Trivalent Lanthanum, Cerium and Praseodymium. *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, 10, 3031-3037.
- [26] Rodrigues, D.A.; da Costa, N.B.; Freire, R.O. Would the Pseudocoordination Centre Method Be Appropriate To Describe the Geometries of Lanthanide Complexes? *J. Chem. Inf. Model*, 2011, 51, 45-51.
- [27] Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science*, 2012. 2(1): p. 73-78.
- [28] Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, 1962 127, 750.
- [29] Ofelt, G.S.. J. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Chem. Phys*, 1962, 37, 511.
- [30] Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35 (10), 772–775.
- [31] Malta, O.L.; Silva, F.R.G.E. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: Contributions of exchange interactions. *J. Alloy Compd*, 1997, 250, 427-430.
- [32] Dolomanov, O. V. ; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H."OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program". *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 339-341.
- [33] Fernandes, J. A.; Ferreira, R. A. S.; Pillinger, M.; Carlos, L. D.; Gonçalves, I. S.; Ribeiro-Claro, P. J. A. Spectroscopic Studies of Europium(III) and Gadolinium(III) Tris- β -diketonate Complexes with Diazabutadiene Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2004(19) 3913 – 3919.

- [34] Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; K. J. Gscheidner.; Eyring, L., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1996, 23, 121 – 283.
- [35] Frey, S. T.; Horrocks, H. D.; *Inorg. Chim. Acta*, 1995, 229, 383 – 390.
- [36] Carlos, L. D.; Malta, O. L.; Albuquerque, R. Q. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 415, 238.
- [37] Kaczmarek, M. Confinement Effect on p-Nitroaniline Electronic Spectrum and Electric Properties. *J. Fluoresc.* 2011, 21, 2201-2205.
- [38] Gao, Y.; Yu, G.; Liu, K.; Wang, B. Luminescent mixed-crystal Ln-MOF thin film for ... of pharmaceuticals. *Sens. Actuators B.* 2018, 257, 931 – 935.
- [39] Samsonova, L. ; Kopylova, T. ; Degtyarenko, K. ; Ponarin, N. ; Meshkova, S. ; Zheltvai, I. Spectral and electroluminescent properties of coordination compounds of terbium (III) with ibuprofen (in solid form, chloroform solutions, and polyvinylcarbazole films). *OptikaiSpektroskopiya*, 205, 119, 231 – 238.
- [40] Selivanova, N.; Vasilieva, K.; Galyametdinov, Y. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of ibuprofen. *Luminescence*, 2014, 29, 202-210.
- [41] Egorova, A. ; Anelchyk, A. ; Leonenko, I. ; Skripinets, Yu. ; Antonovich, V. Determination of a series of nonsteroidal anti-inflammatory drugs using the sensitized luminescence of lanthanides. *J. Anal. Chem.* 2015, 70 (4), 440-449.
- [42] Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Kankare. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Journal Luminescence*, 1997, 75, 149.

7 PERSPECTIVAS

Para aprofundar ainda mais as investigações sobre as propriedades luminescentes de sistemas contendo o íon európio trivalente, pretende-se:

- ✓ Realizar um estudo multivariado da correlação do rendimento quântico com as seguintes propriedades: energia do nível tripleto, R_L , A_{rad} e A_{nrad} , complementando o estudo realizado no **Capítulo 4**;
- ✓ Estabelecer colaborações para testar a aplicabilidade dos complexos estudados como dispositivos moleculares conversores de luz ou como biossensores;
- ✓ Escrever e submeter um artigo científico referente ao estudo apresentado no **Capítulo 4**;
- ✓ Submeter o artigo científico do estudo apresentados no **Capítulo 5** na revista *Journal of Luminescence*.

8 APÊNDICES

Tabela A.1: Energias dos estados excitados singlete e tripleto dos compostos A,B, C, D e E bem como os respectivos valores de R_L associados a cada um desses estados.

Composto	Tripleto (cm^{-1})	R_L (Å)	Singlete (cm^{-1})	R_L (Å)
A	21640,80	6,4338	37629,70	6,4177
B	23616,30	6,4798	37593,60	6,6124
C	21366,90	6,9470	36641,50	6,3337
D	21492,10	5,3263	36653,80	6,3349
E	21042,10	6,5799	36545,40	6,3152

Tabela A.2: Valores calculados das taxas de transferência direta (TE) e retrotransferência (RTE) de energia para cada um dos seis sistemas estudados.

Composto	Taxas TE (s^{-1})		Taxas RTE (s^{-1})	
A	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$2,76 \times 10^1$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$3,32 \times 10^{-20}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,25 \times 10^9$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$4,48 \times 10^3$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,08 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$9,53 \times 10^{-1}$
B	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,88 \times 10^1$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$2,70 \times 10^{-20}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$4,76 \times 10^8$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$1,31 \times 10^{-1}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$2,64 \times 10^8$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$1,78 \times 10^{-5}$
C	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,03 \times 10^2$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,42 \times 10^{-17}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,00 \times 10^9$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$1,34 \times 10^4$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$9,27 \times 10^8$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$3,03 \times 10^0$
D	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$7,25 \times 10^1$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$9,41 \times 10^{-18}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$2,79 \times 10^9$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,05 \times 10^4$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$2,51 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$4,50 \times 10^0$
E	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$8,17 \times 10^1$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$1,78 \times 10^{-17}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,37 \times 10^9$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$8,68 \times 10^4$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,36 \times 10^9$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$2,11 \times 10^1$

Tabela A.3: Parâmetros de intensidade teóricos e experimentais (Ω_λ), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para os sistemas estudados.

Comp.		Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	Ω_6 (10^{-20}cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
A	Exp.	12,82	11,43	-	608,9	283,9	1,12	68,2	-
	Calc.	12,81	11,44	0,2011	607,4	285,5	-	68,0	67,4
B	Exp.	7,14	8,67	-	394,1	194,1	1,70	67,0	-
	Calc.	7,14	8,67	0,1334	395,2	193,1	-	67,2	66,5
C	Exp.	6,59	9,44	-	387,8	179,0	1,79	69,4	-
	Calc.	6,58	9,44	0,1649	390,1	168,6	-	69,8	69,1
D	Exp.	6,25	8,52	-	363,1	221,7	1,61	62,1	-
	Calc.	6,24	8,52	0,1402	365,9	218,9	-	62,6	61,9
E	Exp.	6,54	7,89	-	361,5	366,7	1,67	60,4	-
	Calc.	6,59	7,88	0,1361	366,7	278,5	-	56,8	56,3

Tabela A.4: Influência das variações das energias do estado tripleto sobre o rendimento quântico dos complexos.

Tripleto	R. Quântico A	R. Quântico B	R. Quântico C	R. Quântico D	R. Quântico E
16.000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
16.500	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
17.000	0,15	0,01	0,09	0,09	0,09
17.500	1,58	1,04	1,03	0,96	0,96
18.000	14,10	9,88	9,83	9,16	9,04
18.500	50,10	43,68	44,56	40,66	38,09
19.000	65,15	63,37	65,64	59,09	53,91
19.500	67,00	66,07	68,58	61,64	55,91
20.000	67,18	66,32	68,85	61,68	56,10
20.500	67,19	66,35	68,87	61,90	56,12
21.000	67,12	66,27	68,75	61,88	56,06
21.500	67,12	66,27	68,75	61,88	56,05
22.000	67,12	66,27	68,75	61,88	56,05
22.500	67,04	66,19	68,62	61,85	55,97
23.000	67,04	66,19	68,62	61,85	55,97
23.500	67,04	66,19	68,62	61,85	55,97
24.000	66,62	65,75	67,94	61,73	55,57
24.500	66,62	65,75	67,94	61,73	55,57
25.000	66,62	65,75	67,94	61,73	55,57

Tabela A.5: Efeito das variações do R_L do estado tripleto sobre o rendimento quântico dos complexos.

R_L Tripleto (Å)	q (%)				
	A	B	C	D	E
3	67,35	66,50	69,13	61,94	56,27
4	67,33	66,51	69,11	61,93	56,26
5	67,27	66,26	69,05	61,87	56,22
6	67,10	65,75	68,90	61,73	56,11
7	66,72	64,63	68,55	61,40	55,86
8	65,96	62,47	67,85	60,74	55,36
9	64,58	58,79	66,59	59,55	54,45
10	62,32	53,33	64,50	57,59	52,93
11	58,92	46,26	61,34	54,63	50,62
12	54,27	38,27	56,94	50,53	47,36

Tabela A.6: Efeito das variações da taxa de emissão radiativa sobre o rendimento quântico dos complexos.

A_{rad} (s^{-1})	q (%)				
	A	B	C	D	E
200	40,56	40,06	53,29	47,19	41,17
300	50,45	49,82	62,88	57,14	51,08
400	57,45	56,74	69,10	63,88	58,07
500	62,67	61,89	73,45	68,74	63,27
600	66,71	65,88	76,67	72,42	67,28
700	69,93	69,06	79,15	75,29	70,47
800	72,56	71,66	81,12	77,60	73,07

Tabela A.7: Efeito das variações da taxa de emissão não radiativa sobre o rendimento quântico dos complexos.

A_{nrad} (s^{-1})	$q(\%)$				
	A	B	C	D	E
50	90,97	86,31	87,06	86,96	86,68
100	84,54	77,60	78,18	77,62	77,40
150	78,96	70,48	70,94	70,10	69,91
200	74,07	64,56	64,93	63,91	63,74
250	69,75	59,55	59,86	58,72	58,57
300	65,90	55,27	55,52	54,31	54,18
350	62,46	51,56	51,77	50,52	50,40
400	59,36	48,32	48,49	47,22	47,11
450	56,65	45,46	45,60	44,32	44,23
500	54,00	42,92	43,04	41,76	41,68